

Hidrogénezett amorf szénrétegek előállítása impulzuslé- zeres rétegépítéssel és ellipszometriai vizsgálatuk

Doktori (PhD) értekezés

Budai Judit

SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Fizika Doktori Iskola

Témavezető: dr. Tóth Zsolt

Tudományos főmunkatárs, SZTE MTA Lézerfizikai Tanszéki Kutatócsoport

Szeged

2008

Tartalomjegyzék:

1. Előszó	3
1.1. A dolgozatban használt jelölések összefoglalása	5
2. Irodalmi áttekintés.....	7
2.1. A szén	7
2.1.1. A leggyakoribb kristályos módosulatok tulajdonságai	8
2.1.2. Amorf szénrétegek	9
2.1.2.1. Amorf szénrétegek csoportosítása	9
2.1.2.2. Amorf szénrétegek kialakulása — a szubplantációs modell	11
2.2. Amorf szénrétegek előállítása impulzuslézeres rétegépítéssel.....	13
2.2.1. Impulzuslézeres rétegépítés	13
2.2.2. Széntartalmú céltárgyak lézeres ablációjával keltett plazma vizsgálata.....	17
2.2.3. Impulzuslézeres rétegépítéssel előállított amorf szénrétegek.....	19
2.3. Amorf szénrétegek optikai tulajdonságai és azok ellipszometriai vizsgálata.....	22
2.3.1. A szilárd anyagok optikai tulajdonságai	22
2.3.2. Amorf szénrétegek optikai tulajdonságai	23
2.3.3. Az ellipszometria alapjai	26
2.3.4. Amorf szénrétegek ellipszometriája	28
2.4. Az alkalmazott vizsgálati módszerek	32
2.4.1. Összetétel vizsgálat.....	32
2.4.2. Szerkezetvizsgálati módszerek	34
2.4.2.1. Raman-spektroszkópia	34
2.4.2.2. Infravörös spektroszkópia	36
2.4.3. Keménységmérés	38
3. Célkitűzés.....	40
4. Mintaelőállítás és kísérleti módszerek	41
4.1. Mintaelőállítás	41
4.2. Mintavizsgálati módszerek.....	42
4.2.1. Rutherford-visszaszórásos spektrometria, rugalmasan meglökött magok detektálása	42
4.2.2. Raman-spektroszkópia.....	45
4.2.3. Infravörös spektroszkópia.....	46
4.2.4. Nano-keménységmérés	46
4.2.5. Ellipszometria	46

5. Eredmények.....	49
5.1. Növekvő nyomású hidrogénatmoszférában előállított rétegek vizsgálata	49
5.2. Hidrogén- és metánatmoszférában előállított rétegek összehasonlítása.....	63
5.3. A reaktív PLD folyamatainak áttekintése és értelmezése a hidrogént tartalmazó háttérgázban leválasztott a-C(:H) rétegek kísérleti eredményei alapján.....	74
5.4. Polimer céltárgyakból nano- és femtoszekundumos impulzusokkal előállított rétegek vizsgálata.....	80
5.5. Hidrogénezett amorf szénrétegek minősítése törésmutatójuk és tiltottsáv-szélességük alapján	91
6. Tézisszerű összefoglalás	99
7. Angol nyelvű összefoglaló	102
8. Saját publikációk	105
9. Köszönetnyilvánítás	107
10. Irodalomjegyzék.....	108

1. Előszó

A technológia XX. századi robbanásszerű fejlődése révén a mikro- és nanovilág eszközei mára életünk láthatatlan, de elengedhetetlen részévé váltak. Gondoljunk csak a gépkocsink hirtelen fékeződését detektáló mikro-elektromechanikai eszközökre, mágneses adattároló eszközeink kopásálló bevonatára vagy a szemüveglencsénk felületét óvó rétegre. Ezekben az „eszközökben” az ipar egyre növekvő mértékben használ amorf szénrétegeket. Az ipari alkalmazások nagy száma az amorf szénrétegek különleges, a kristályos módosulatoktól örökölt tulajdonságainak köszönhető. Ezek a tulajdonságok az előállítási körülmények, a szennyező anyagok minőségének és mennyiségének változtatásával széles skálán hangolhatók, így az amorf szénrétegek előállításának, jellemzőinek vizsgálata az anyagtudomány egy ma is intenzíven kutatott területe.

Amorf szénrétegek laboratóriumi előállítására elterjedten használt technika az impulzuslézeres rétegépítés (Pulsed Laser Deposition, PLD). Az impulzuslézeres rétegépítés során a réteg egy lézerefény keltette anyagfelhőből épül. A réteg tulajdonságait az anyagfelhő összetétele és energiája határozza meg, mely tulajdonságok a kísérleti paraméterek (pl. lézerimpulzus hullámhossza, időtartama, alkalmazott háttérgáz) változtatásával viszonylag egyszerűen szabályozhatók. Az irodalomból régóta ismert, hogy PLD segítségével nemcsak hidrogénmentes, hanem hidrogénezett amorf szénrétegek is könnyen előállíthatók, hidrogéntartalmú céltárgyak és/vagy hidrogént tartalmazó háttérgázok alkalmazásával. Mégis a hidrogént tartalmazó háttérgázban végrehajtott kísérletek esetén a rétegépülés folyamatai nem teljesen tisztázottak, illetve a hidrogént tartalmazó céltárgyak esetén a ns-nál rövidebb impulzusok hatása sem ismert. *Ezért doktori munkám során célul tűztem ki hidrogénmentes és hidrogénezett amorf szénrétegek impulzuslézeres rétegépítéssel történő előállítását hidrogént tartalmazó háttérgázban, illetve hidrogént tartalmazó céltárgyból kiindulva. Célom volt a rétegek tulajdonságainak meghatározása.*

A rétegek alkalmazási területének megfelelően – ilyen pl. üveg felületek transzparens réteggel történő felületkeményítése – a rétegek egyik kritikus jellemzője, hogy optikai tulajdonságaik miként változnak a látható tartományban. Az optikai tulajdonságok mérésére az egyik legalkalmasabb módszer a spektroszkópiai ellipszometria, amelynek segítségével a rétegek vastagsága, törésmutatója és extinkciós együtthatója is meghatározható a réteg roncsolása nélkül. Az ellipszometriai mérésből az optikai adatok modellezési eljárással számolhatók ki. Az így nyert optikai tulajdonságok kismértékben függhetnek az alkalmazott modelltől. *Ezért doktori munkám során célul tűztem ki annak vizsgálatát, hogy az ellipszometria segítségével*

meghatározott optikai tulajdonságok miként függnek az alkalmazott modellektől, illetve, hogy a rétegek más módszerekkel meghatározott fizikai és kémiai jellemzői milyen kapcsolatban állnak az optikai tulajdonságaikkal.

Dolgozatomat ezeknek megfelelően hat fejezetre bontottam. Az előszó és a dolgozatban használt jelölések összefoglalása után a 2. fejezetben a kutatásaimhoz kapcsolódó eddigi irodalmi eredményeket, illetve az alkalmazott mérőmódszerek elvét mutatom be. Mivel a doktori munkám során vizsgáltam az amorf szénrétegek impulzuslézeres előállítását, a rétegek tulajdonságait, azok közül is kiemelkedő mértékben az optikai tulajdonságaikat, ezért az irodalmi bevezető ezt az összetettséget tükrözi. A 3. fejezetben bemutatott célokat a 4. fejezetben az alkalmazott kísérleti elrendezések és eszközök leírása követi. A kutatásaim során elért eredményeket részletesen az 5. fejezetben mutatom be. Eredményeimet magyarul és angolul a 6. és a 7. fejezetben foglalom össze.

1.1. A dolgozatban használt jelölések összefoglalása

E_L	lézerimpulzus energiája
Φ_L	lézerimpulzus energiasűrűsége
I_L	lézerimpulzus intenzitása
l_α	optikai behatolási mélység
α	abszorpciós együttható
l_T	hődiffúziós hossz
D	hődiffúziós együttható
τ_L	lézerimpulzus ideje
Δh	egy lézerimpulzus által ablált réteg vastagsága
v	lézerimpulzus keltette anyagfelhő részecskéinek sebessége
M	lézerimpulzus keltette anyagfelhő részecskéinek tömege
λ	hullámhossz
$\tilde{\epsilon}$	komplex dielektromos állandó
ϵ_1, ϵ_2	komplex dielektromos állandó valós és képzetes része
E	fotonenergia
\tilde{n}	komplex törésmutató
n, k	a komplex törésmutató valós és képzetes része – törésmutató és extinkciós együttható
A_T	a sávél Tauc-féle leírása során használt változtatható paraméter
E_{TG}	Tauc-féle tiltotsáv-szélesség
E_{04}	optikai tiltotsáv-szélesség
C	koncentráció
$E_{\pi/\sigma}$	π , illetve σ kötések gerjesztéséhez tartozó ϵ_2 struktúrák helyzete
d	rétegvastagság
Ψ, Δ	ellipszometriai szögek
$A_{s,p}, R_{s,p}$	beeső és reflektált fény térerősségének s, illetve p komponense
$\delta_{si, pi}, \delta_{sr, pr}$	beeső és reflektált fény s, illetve p komponensének fázisai
$\tilde{R}_p \tilde{R}_s \tilde{A}_s \tilde{A}_p$	beeső és reflektált fény s és p komponensének komplex térerőssége
\tilde{r}_s, \tilde{r}_p	s és p komponensekre vonatkozó komplex reflexiós együtthatók
θ_b, θ_t	beesési és törési szög

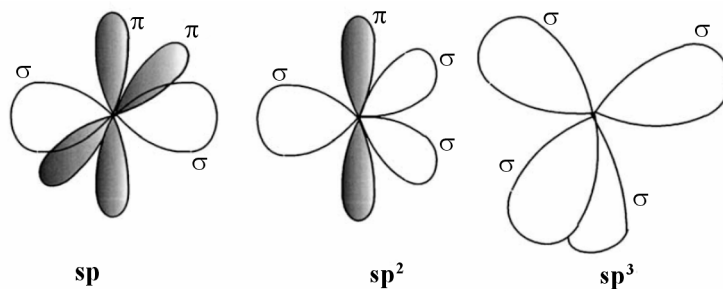
\vec{E}	teljes térerősség
MSE	átlagos négyzetes eltérés
L	illesztési paraméterek száma
N	mérési pontok száma
σ	átlagos eltérés
A_C, B_C, C_C	Cauchy-modell illesztési paraméterei
A_U, B_U, C_U	Urbach-féle exponenciális tag illesztési paraméterei
A_L, C_L, E_L	Lorentz-oszcillátor oszcillátor amplitúdója, kiszélesedése, energiája
A_{TL}, C_{TL}, E_{TL}	Tauc–Lorentz-oszcillátor amplitúdója, kiszélesedése, energiája
E_{TLG}	tiltottsáv-szélesség a Tauc–Lorentz-oszcillátor esetén
A_{FB}, C_{FB}, B_{FB}	Forouhi–Bloomer-modell illesztési paramétere
E_{FBG}	Forouhi–Bloomer-modell tiltottsáv-szélessége
A_G, C_G, E_G	Gauss-eloszlás amplitúdója, szélessége, pozíciója
f	térfogathányad az effektív közeg közelítésben
I_D/I_G	Raman-spektrumok D és G sávjának intenzitáshányadosa
T	transzmisszió
A	abszorbancia
H	keményység
E_{eff}	effektív Young modulus
P	terhelés
F	érintkezési felület terhelésre merőleges vetülete
h	benyomódási mélység
S	leterhelési görbe merevedsége
γ	keménységmérő mérőfejének geometriája által meghatározott konstans
Λ	szabad úthossz
x	céltárgy és hordozó távolsága
Q	ütközésszám
ρ	sűrűség
p	nyomás
n_{max}	maximális törésmutató
E_{max}	maximális törésmutatóhoz tartozó fotonenergia-érték
Δn	a maximális és minimális törésmutatók különbsége

2. Irodalmi áttekintés

Ebben a fejezetben a dolgozatomban bemutatott kísérletek értelmezéséhez szükséges irodalmi áttekintést adom meg. A dolgozatban bemutatott mintasoroknak több közös vonásuk van. Az egyik az, hogy a minták fő alkotó eleme a szén, így az első alfejezetben a szén, illetve a szén kristályos és amorf módosulatainak jellegzetes vonásait emelem ki. Egy másik közös vonásuk, hogy a mintasorok jelentős része impulzuszéres rétegépítéssel készült, így a második alfejezetben ezt a technikát mutatom be. A harmadik az, hogy minden mintasor esetén vizsgáltam a rétegek optikai tulajdonságait ellipszometriával. Ezért a harmadik alfejezetben összefoglalom az amorf szénrétegek optikai tulajdonságait, majd ismertetem az ellipszometria alapjait, és a szénrétegek ellipszometriai vizsgálatával kapcsolatos korábbi eredményeket. Végül kitérek az általam alkalmazott további vizsgálati módszerek irodalmára, bemutatom azokat az eredményeket, melyeket kísérleteim értelmezésekor felhasználtam.

2.1. A szén

A korom, a gyémánt, a grafit, és a földi élet ugyanazon elem, a szén különleges elektronszerkezetének köszönheti létét. A szén a periódusos rendszer hatodik eleme, atomos állapotban $1s^2 2s^2 2p^2$ -es elektronszerkezet jellemzi, a szilíciumhoz hasonlóan négy vegyérték elektronnal rendelkezik. Kötések kialakításakor azonban a szén elektronszerkezete megváltozik, hibridizált állapotba kerül. Hibridizált állapotban a szén az s és p pályák kombinációja révén molekulapályákat hoz létre. A kémiai kötések ezek a hibrid pályák alakítják ki [1]. A szénvegyületek sokszínűségüket annak köszönhetik, hogy a szén többféle hibrid állapot kialakítására képes, és az eltérő hibridizációs állapotban eltérő minőségű és irányítottágú molekulapályákat hoz létre. A hibrid pályákat az alapján különböztetjük meg, hogy hány s, illetve p pálya kombinációjával jönnek létre. Így megkülönböztetünk sp , sp^2 és sp^3 hibridizált szénatomokat (1. ábra).



1. ábra: A szén különböző hibridizált állapotainak sematikus rajza [2].

Az sp hibridizált szénatomok két σ és két π kötést képesek kialakítani. Az sp pályákból származó σ kötések egymással 180° -ot zárnak be, és a szénatom két oldalán helyezkednek el. A hibridizációban részt nem vevő két p elektron, az 1. ábrán látható módon, a σ pályákra merőlegesen hoz létre π kötéseket. Tisztán sp hibridizált szénatomok alkotják például az acetilén szénvázát [1]. Az sp^2 hibridizált szénatomok már három σ kötést és egyetlen π kötést alakítanak ki. A három σ kötés egy síkban helyezkedik el, egymással 120° -os szöget zár be. Az egyetlen, a hibridizációban részt nem vevő p elektron pedig a σ kötések által meghatározott síkra merőlegesen képes π kötést létrehozni. Az sp^2 hibrid állapot a grafitra jellemző. A gyémántban megfigyelhető sp^3 hibridizációjú szénatomok négy σ kötést alakítanak ki, amelyek egy tetraéder négy csúcsa felé mutatnak, és egymással $109,5^\circ$ -ot zárnak be.

2.1.1. A leggyakoribb kristályos módosulatok tulajdonságai

A szén leggyakoribb kristályos módosulatai a grafit és a gyémánt. Kristályszerkezetük a fent bemutatott eltérő hibrid állapotok következtében igen eltérő, és ennek megfelelően tulajdonságaikban is jelentősen különböznek. A gyémántot magas olvadáspont, kémiai ellenállóság, nagy keménység (100 GPa) jellemzi [3]. A látható optikai tartományban nem nyeli el a fényt, indirekt tiltottsáv-szélessége nagy, 5,5 eV [3, 4] első direkt tiltottsáv-szélessége 7,2 eV [5].

A grafit kötésszerkezetének köszönhetően anizotrop szerkezetű. Sávszerkezetében ez az anizotrópia úgy jelenik meg, hogy a Brillouin zóna határán a valenciasáv és a vezetési sáv összeér, miközben a grafit direkt tiltott sávjának a szélessége 6 eV [2]. A grafit ennek megfelelően félfém, elektromos és hővezető képessége a szénatomok alkotta grafitsíkok mentén jelentős, míg a síkokra merőleges irányokban jól szigeteli mind a hőt, mind az elektromos áramot. Az anizotrópia optikai tulajdonságaiban is megjelenik. Mechanikai tulajdonságait tekintve is megfigyelhető az irányfüggőség: a grafitsíkok szakítószilárdsága nagy, azonban a grafitsíkok egymásról könnyen lecsúsztathatók.

A szén kristályos módosulatai kapcsán meg kell említenem a fulleréneket és a nanocsöveket is, hiszen például a fullerének nagy családjába tartozó C_{60} -as molekulák lapcentrált köbös kristályrácsban kristályosodnak. Bár a 90-es években felfedezett és ma is intenzíven kutatott makromolekula módosulatok egy része lézeres abláció során keletkező anyagfelhőkben is előáll [3], azonban doktori munkám során ezekkel nem foglalkoztam, ezért ezek részletesebb bemutatásától eltekintek.

2.1.2. Amorf szénrétegek

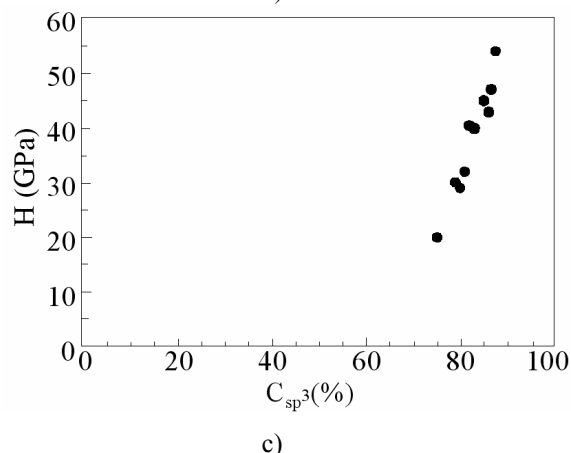
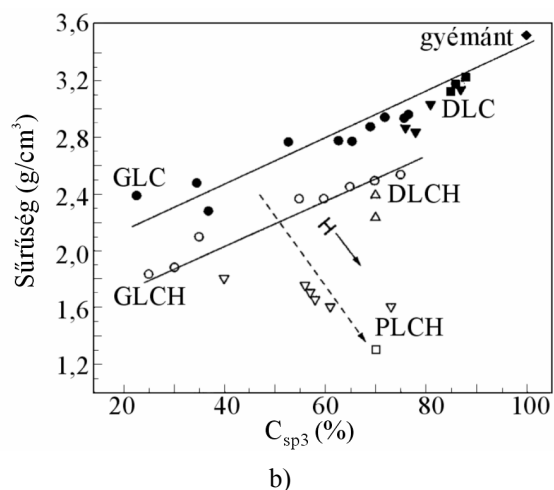
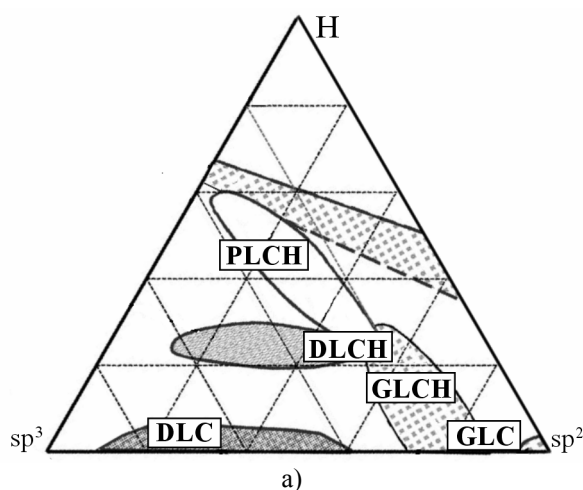
A szén sp^2 , illetve sp^3 hibrid állapota nemcsak kristályos, hanem amorf módosulatok kialakulását is lehetővé teszi. Amorf anyagokban, így az amorf szénrétegekben (a-C) is, a rövid távú rend, a kötésrend megegyezik a kristályos módosulatban megfigyelhetővel, azonban a kötéstávolságok, illetve kötésszögek kismértékben eltérnek a kristályos módosulat esetén megfigyelhetőtől, és értékük a szerkezetben helyről-helyre változik. Amorf grafitban, illetve gyémántban például a szénatomok tisztán sp^2 , illetve sp^3 hibridizált állapotban vannak ugyan jelen, de a kötések kismértékű módosulása miatt a hosszú távú rend nem egyezik meg a kristályos grafitéval, illetve gyémántéval, a translációs szimmetria hiányzik. A következő alfejezetekben bemutatom az amorf szénrétegek különböző csoportjait, majd kitérek az amorf szénrétegek kialakulását leíró, jelenleg elfogadott szubplantációs modellre.

2.1.2.1. Amorf szénrétegek csoportosítása

Az amorf szénrétegek (a-C) sajátos tulajdonságaikat annak köszönhetik, hogy bennük nem csak egyetlen kristályos módosulatra jellemző kötésrend figyelhető meg. A szén három hibrid állapotának megfelelően, akár háromféle kötésszerkezet is jelentkezhetne egyszerre, azonban az amorf szénrétegekben a domináns hibrid állapotok az sp^2 , illetve az sp^3 [2]. Attól függően, hogy egy rétegben milyen az sp^2 és sp^3 hibridizációjú szénatomok aránya a réteg tulajdonsága a grafitos és a gyémántszerű szén tulajdonságai között változhat. Ezt szemlélteti a 2. a) ábrán látható fázisdiagram.

A különböző típusú szén elnevezése az irodalomban nem egységes. Azokat a réteget, melyekben nagy az sp^3 hibridizációjú szénatomok aránya, gyémántszerű szénnek (Diamond-Like Carbon, DLC), amorf gyémántnak [9], illetve tetraédesen kötött amorf szénnek is nevezik. Ezek közös jellemzője a nagy optikai tiltotsáv-szélesség ($> \sim 2$ eV [10]), a gyémántét megközelítő nagy keménység, Young modulus, sűrűség és törésmutató. Az amorf szén csoportján belül a kevesebb sp^3 hibridizációjú szénatomot tartalmazó réteget általában grafit-szerű rétegeknek (Graphite-Like Carbon, GLC) esetleg porlasztott amorf szénnek nevezik. Az sp^3 hibridizált szénatomok számának csökkenésével csökken a rétegek sűrűsége [2, 7], keménysége [8], ahogy az a 2. b) és c) ábrán látható, és tiltotsáv-szélessége is.

Az amorf szénrétegek kedvező tulajdonságai ezen felül kiterjeszthetők a polimerek tulajdonságainak irányába, ha az amorf szénrétegek a szénatomok mellett hidrogénatomokat is tartalmaznak (2. a) ábra). Ezeket a szénréteget összefoglaló néven hidrogénezett amorf szénnek (a-C:H) nevezik.



2. ábra: Hidrogénezett és hidrogénmentes amorf szénnek a) hármás fázisdiagramja a [2, 3, 6] hivatkozások alapján, b) sűrűségük [7], és c) keménységük [8] változása az sp^3 hibridizációjú szénatomok koncentrációjának függvényében.

Ezen a nagy csoporton belül a hidrogéntartalom és az sp^3 hibridizált szénatomok száma alapján megkülönböztetnek polimerszerű szénket (Polymer-Like Carbon Hydrogenated, PLCH), gyémántszerű hidrogénezett amorf szénket (Diamond-Like Carbon Hydrogenated, DLCH), tetraédesen kötött hidrogénezett amorf szénket (ta-C:H), és grafitos hidrogénezett amorf szénket (Graphite-Like Carbon Hydrogenated, GLCH) [10]. A hidrogénben leggazdagabb rétegek a polimerszerű, PLCH szénrétegek. Ezekben az sp^3 hibridizációjú szén aránya kiemelkedően nagy, ami azonban jellemzően a telítetlen szén-szén kötések hidrogénnel történő telítéséből adódik, és ennek megfelelően alapvetően szén-hidrogén kötésekkel származik. E rétegekre jellemző a kiemelkedően magas optikai tiltotsáv-szélesség ($> \sim 2,6$ eV [10]) a kicsi sűrűség [7] és keménység [2]. A hidrogénezett gyémántszerű, DLCH szén hidrogénben és sp^3 hibridizált szénatomokban szegényebbek, mint polimerszerű társaik. Ennek ellenére a „gyémántszerű” jelzőt azért kapták, mert bennük nagyobb számban fordulnak elő szén-szén kötésekhez tartozó sp^3 hibridizált szénatomok, mint a polimeres rétegekben, és sűrűségük is meghaladja azokat, miközben több sp^3 hibridizációjú atomot tartalmaznak, mint a grafitos, GLCH szén. Fontos megjegyezni azonban, hogy ez az elnevezés megtéveszthető lehet, mivel a hidrogénmentes gyémántszerű szén sp^3 hibridizációjú szénatomjainak száma,

illetve makroszkopikus tulajdonságaihoz viszonyítva ezek a rétegek inkább a grafitos szenekhez állnak közelebb. A DLCH rétegek optikai tiltotsáv-szélessége még mindig nagy ($> \sim 1,5$ eV [10]). A DLCH szenek csoportján belül gyakran megkülönböztetik a nagy tiltotsáv-szélességgel jellemezhető ($> \sim 2$ eV [10]) tetraéderesen kötött hidrogénezett amorf szeneket, melyeket nagy sűrűségű plazmával állítanak elő. Ezek hidrogéntartalma kevesebb, mint 30% és 60-80 %-ban tartalmaznak sp^3 hibridizációjú szénatomokat, amelyek alapvetően ténylegesen szén-szén kötésekben vesznek részt. A hidrogénezett grafitos GLCH rétegek hidrogéntartalma a legkisebb. Ezek a rétegek sp^3 hibridizációjú szénatomokban szegények, kis tiltotsáv-szélesség, csökkent sűrűség és keménység [7] jellemzi őket.

2.1.2.2. Amorf szénrétegek kialakulása – a szubplantációs modell

Amorf szénréteget, illetve hidrogénezett amorf szénréteget számos technológiával állíthatunk elő (ionporlasztás, plazmával segített kémiai gőzfázisú leválasztás, direkt ionnyalábos leválasztás, illetve impulzuslézeres rétegépítés [2]). A szénrétegek tulajdonságait alapvetően az őket építő részecskék összetétele és mozgási energiája befolyásolja [11-13]. Ennek hátterében az áll, hogy a rétegek kialakulása minden előállítási technika esetén ugyanarra a fizikai folyamatra, az ionbombázásra vezethető vissza. Az amorf szénrétegek kialakulásának ma elfogadott szubplantációs modelljét Lifshitz [14] munkája alapján dolgozták ki [2]. Lifshitz és munkatársai transzmissziós elektronmikroszkópos képek segítségével megállapították, hogy amorf szénrétegekben az sp^3 hibridizációjú szenek megjelenése nem az épülő réteg felszínén történik meg, hanem a felszín alatt. A szubplantációs modell szerint, ha a réteget építő ionok energiája kicsi, akkor azok nem tudnak a felszín alá hatolni. Ilyen esetben a szén részecskék a felszínen legfeljebb adszorbeálódni képesek. A felszínen adszorbeálódott részecskék pedig a termodinamikailag stabilabb sp^2 hibridizált állapotot veszik fel [11]. Ha a rétegépítő részecske energiája elegendő ($> \sim 32$ eV szabad ionok esetén, ha a felszínt szénatomok alkotják [2]), hogy a felszín alatti, már kialakult rétegbe jusson, akkor odakerülve a részecske a lokális sűrűséget növeli. A Robertson által kidolgozott modell alapfeltevése, hogy a beépült új atom és a környezetében elhelyezkedő atomok hibridizált állapota követi a lokális sűrűségváltozást. A modell szerint, ha a felszín alá implantálódott szénion okozta lokális sűrűsagnévekedés megfelelő mértékű, akkor kialakulnak az sp^3 hibrid állapotok. Így tehát elmondható, hogy a gyémántszerű szénrétegek mintegy belülről növekednek kifelé, a felszínükön alapvetően sp^2 hibridizációjú szénatomok találhatóak, ahogy ezt kísérletileg többen is kimutatták [14, 15]. Túl nagy ionenergiák esetén azonban az ionok mélyebbre hatolnak a növekvő rétegben. A rétegbe jutáshoz szükséges energia, csak kis hányada teljes energiájuknak,

és a felesleges energiát hő formájában adják le. A lokális hőmérséklet emelkedés a szerkezet relaxációjához vezet, ami következtében a kisebb sűrűségű grafitos módosulat jelenik meg. Ez a folyamat magyarázza, hogy a nagyobb ionenergiák mellett készült rétegekben az sp^3 hibridizációjú szénatomok száma csökken. A magas hőmérséklet kedvezőtlen hatása fűtött hordozóra történő leválasztás esetén is megfigyelhető. Ekkor a hordozó magas hőmérséklete miatt a rétegépítő atomok, ionok felesleges mozgási energiája, amely a termális relaxáció során a hordozónak adódna át, a szerkezet relaxációjára fordítódik. Emiatt nagy hőmérsékleten kisebb sűrűségű [2], rosszabb mechanikai tulajdonságú [16], sp^3 hibridizált szénatomokban szegényebb [17] rétegek állíthatók elő. Utólagos kifűtésnél hasonló relaxáció figyelhető meg, azonban a filmet építő atomok hordozta felesleges mozgási energia hiányában, adott hőmérsékletek esetén kisebb mértékű a szerkezetváltozás [2]. Ezért az sp^3 hibridizált szénatomokban leggazdagabb rétegeket szobahőmérsékletű hordozókra választják le.

Mint említettem, a réteg tulajdonságait a rétegépítő részecskék típusa is befolyásolja. A megfigyelések szerint a legtöbb sp^3 hibridizációjú szénatomot tartalmazó rétegek ~ 100 eV-os egyszeresen töltött szénionok esetén jönnek létre [12]. Ha a plazmát semleges atomok, illetve összetett molekulák, molekulaionok is építik, akkor a rétegek tulajdonságai a grafit tulajdonságai felé tolódnak el.

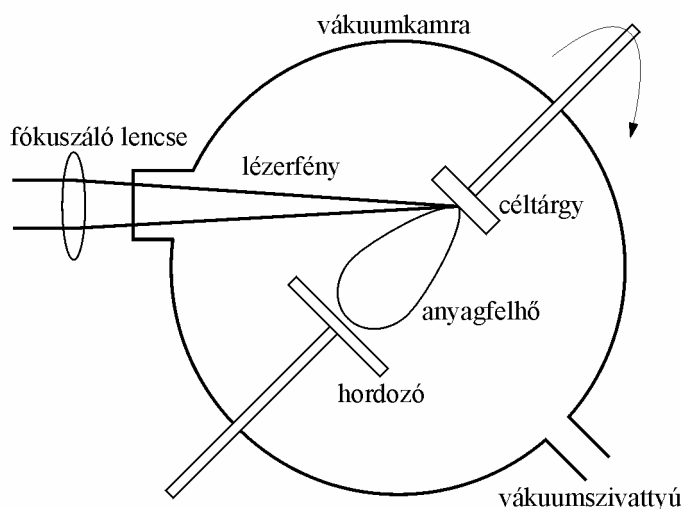
A fenti kép a hidrogénezett amorf szénrétegek kialakulását is jól leírja, azonban ebben az esetben figyelembe kell venni, hogy a réteget szénatomokon, -ionokon, -molekulákon és -molekulaionokon kívül, szénhidrogényökök, -molekulák, illetve hidrogénatomok, -molekulák, -ionok is építik. A rétegek tulajdonságának kialakulásában a rétegépítő ionok jelentős szerepet játszanak. A szénionok és a szénhidrogényökök okozhatnak egyrészt szubplantációt, másrészt lógó kötések alakíthatnak ki oly módon, hogy szén-hidrogén kötésekkel hidrogénionokat szabadítanak fel a rétegben, illetve annak felszínén. A réteget építő anyagfelhőben semleges részecskék, mint pl. molekulák is megfigyelhetők, melyek ugyancsak hozzájárulnak a rétegépüléshez. Annak mértéke, hogy a semleges részecskék mennyire vesznek részt a rétegépítésben, attól függ, hogy mennyire képesek a felszínen megragadni. Mivel az a-C:H rétegek felszíne alapvetően szén-hidrogén kötésekkel fedett, hacsak lógó kötések nincsenek a felszínen, azaz kémiaiilag passzív, ezért a telített molekulák alig tudnak a felszínre bekötni, hatásuk csekély. A rétegek növekedéséhez alapvetően tehát az atomosan bontott plazma anyaga járul hozzá [2].

2.2. Amorf szénrétegek előállítása impulzslézeres rétegépítéssel

Az impulzslézeres rétegépítés (Pulsed Laser Deposition, PLD) segítségével csaknem bármely szilárd anyagból viszonylag könnyen készíthető vékonyréteg. A PLD elterjedt eszközévé akkor vált, mikor segítségével jó minőségű magas hőmérsékletű szupravezető vékonyrétegeket is elő tudtak állítani [18]. A szénrétegek előállításával foglalkozó kutatók is felismerték az impulzslézeres rétegépítésben rejlő lehetőségeket, így számos cikk jelent már meg ebben a témában. A következő alfejezetekben bemutatom általánosságban a PLD folyamatait, majd kitérek a szénrétegek impulzslézeres rétegépítésének irodalmi eredményeire.

2.2.1. Impulzslézeres rétegépítés

A 3. ábrán egy PLD kísérlet sematikus elrendezését láthatjuk.



3. ábra: Az impulzslézeres rétegépítési eljárás sematikus elrendezése [18].

A kísérleteket általában vákuumkamrában hajtják végre. A kísérlethez használt impulzusüzemű lézer (tipikus impulzushossz a több fs-tól a néhány ns-ig terjed) fényét fókuszáló lencse segítségével a vizsgálni kívánt anyagra, a célterületre fókuszálják. A rövid időtartamú, nagy intenzitású lézerimpulzusok hatására a célterület anyagának kicsiny része eltávozik a felszínről, azt anyagfelhő formájában hagyja el. Ezt a folyamatot impulzslézeres ablációnak nevezik. A vákuumban nagy sebességgel kiterjedő anyagfelhő útjába egy hordozólemezt helyeznek. Mikor az anyagfelhő eléri a hordozót, azon vékonyréteg épül. A kísérleteket a réteg anyaga és a kívánt minőségnek megfelelően nagy vagy ultranagy vákuumban (10^{-3} - 10^{-8} Pa), reaktív, illetve nem reaktív gázkörnyezetben (10^{-3} - 10^2 Pa) hajtják végre. A kialakuló rétegek tulajdon-

ságait alapvetően meghatározza a céltárgy anyaga, hatással van rá az abláció folyamata, az anyagfelhő összetétele, kiterjedésének folyamata, esetleges kölcsönhatása a háttérgázzal.

Mint említettem, az impulzuslézeres abláció rövid időtartamú, nagy intenzitású lézerpulzusok okozta anyageltávolítást jelent. A folyamat első lépésként egy- vagy többfotonos folyamatok révén a lézerfény elnyelődik, gerjeszti az ablálni kívánt anyagot, annak elektronrendszerét. Ha az elektronrendszert megfelelően nagy fotonenergiákkal gerjesztjük (pl. ultraibolya lézerek alkalmazásával), akkor a gerjesztést kísérheti a kémiai kötések azonnali bomlása. A kémiai kötések megváltozásával járó ablációs mechanizmusokat, melyek során az anyag felszínének hőmérséklete lényegesen nem változik meg, fotokémiai ablációnak nevezik [18]. A fotokémiai folyamatok polimerek ultraibolya tartományban működő lézerekkel való ablációjakor játszanak jelentős szerepet.

A kémiai kötések bomlásán túl a lézerfény által gerjesztett elektronok alapállapotukba általában nem sugárzásos csatornákon keresztül térnek vissza. Ilyenkor az abszorpció során átadott energia hővé alakul, termalizálódik, a közeg hőmérséklete megnövekszik. A hőmérséklet megnövekedésével járó ablációs mechanizmusokat termikus ablációnak nevezik [18]. A hőmérsékletemelkedés mértékét elsőként a lézerpulzus által szállított E_L , energia határozza meg. A különböző lézerpulzusok energiaviszonyainak összehasonlítására az irodalomban általában két mennyiséget, a Φ_L , energiasűrűséget, illetve az I_L , teljesítménysűrűséget (intenzitást) használják. Az előbbit az impulzus energiájának és az általa megvilágított folt méretének hányadosaként kapjuk, utóbbi pedig az impulzus teljesítményének – energiájának és impulzus idejének hányadosa – és az impulzus által megvilágított folt méretének hányadosaként kapjuk. Az energia- és teljesítménysűrűség meghatározásakor a legnagyobb nehézséget a foltméret meghatározása okozza, mivel a legtöbb esetben az energia- és teljesítménysűrűség – a lézer típusától és a fókuszáláshoz alkalmazott optikától függően – a lefókuszált lézerfoltban erősen változik. A foltméret meghatározásának kritikus elemzését Farkas és munkatársai végezték el [19].

A kialakuló hőmérséklet-eloszlást alapvetően két folyamat, az abszorpció és a hődiffúzió határozza meg. Az abszorpció megszabja azt a mélységet, ahol a lézerfény fotonjai gerjeszteni tudják a céltárgy anyagát, amelyet az l_α abszorpciós hosszal jellemzünk. l_α a legegyszerűbb esetben az anyag abszorpciós együtthatójából származtatható: $l_\alpha = 1/\alpha$, és így, mivel az abszorpciós együttható hullámhosszfüggő, eltérő hullámhosszú lézerek esetén eltérő értékeket vesz fel. l_α értékét azonban befolyásolják a kialakuló hibahelyek, feszültségek, melyek megváltoztatják az ablált közeg optikai tulajdonságait. l_α értékére ezenfelül a lézerpulzus hosz-

szá is kihat, mivel fs-os, illetve ps-os lézerek alkalmazása esetén, megnő a nemlineáris folyamatok, mint a koherens kétfotonos abszorpció fellépésének valószínűsége. Ennek megfelelően gyakran határoznak meg abláció segítségével ún. effektív abszorpciós együtthatót, amely minden részfolyamat hatását magában hordja.

A hődiffúzió, termalizáció során kialakuló hőmérsékletet az impulzusenergián túl jelentősen befolyásolja, hogy az impulzus ideje alatt a keltett hő mekkora mélységbe jut el. A hődiffúzió által megszabott hődiffúziós hossz függ a közeg D hődiffúziós együtthatójától és az impulzus τ idejétől: $l_T \sim (D\tau_L)^{1/2}$. A különböző impulzushosszú lézerek az abláció szempontjából alapvetően a hődiffúziós hosszban térnek el. Ha ugyanazt az energiát egy ns-os és fs-os impulzussal juttatjuk a céltárgy anyagába, akkor előbbi esetén a hődiffúziós hossz, 1000-szer nagyobb.

A gerjesztést követő hőmérséklet-emelkedés során a céltárgy anyaga megolvad, ami a felszínen akár azonnali párolgáshoz is vezethet. Megfelelően nagy lézerintenzitások esetén az anyag párolgása jelentős lesz, és egy sűrű anyagfelhő jön létre. A felhő klaszterekből, molekulákból, atomokból, ionokból és elektronokból áll. A felszínt elhagyó részecskék a felszíntől néhány átlagos szabad úthosszon belül, az ún. Knudsen rétegben [18] a lezajló ütközések révén termalizálódnak. Ha a megvilágított felület jóval nagyobb, mint a Knudsen réteg vastagsága, akkor a felhőben a felületre merőleges irányban fellépő nyomás- és hőmérsékletgradiens jelentősen meghaladja a laterális irányban fellépő gradienseket. E miatt az anyagfelhő tágulásának, részecskéinek sebessége a besugárzott felületre merőleges irányultságú lesz. Ennek az irányultságnak mértéke annál nagyobb, minél nagyobb az abláló lézerfény foltmérete [18].

Az anyagfelhő kialakulása mellett más ablációs mechanizmusok is felléphetnek. Az egyik leggyakoribb, ugyanakkor a PLD szempontjából legkárosabb jelenség, az anyagtörmelékek kialakulása és kirepülése. Törmelékek a hibahelyek és mechanikai feszültségek okozta, robbanásszerű abláció során jönnek létre. Egy másik ugyancsak jelentős folyamat a felszín megolvadását kísérő folyadékcseppek képződése és kilökődése a céltárgyból. Ennek hátterében egyrészt az áll, hogy miközben az anyagfelhő elhagyja a céltárgy felszínét, arra visszalökő erőt fejt ki, mely az olvadékot kipréseli. Másrészt, ahogy azt Bennett és munkatársai megfigyelték, a megolvadt felszínen hidrodinamikai instabilitások alakulnak ki [20], amelyek ugyancsak olvadék (vagy kondenzálódott) cseppek kirepüléséhez vezetnek. Ilyen folyadékcseppeket mutattak ki például polimerek ablációját kísérő anyagfelhőkben [21].

Az abláció folyamata után a céltárgy felszínén egy mélyedés, gödör marad vissza. Ennek mélységét, azaz egy impulzus által ablált anyag vastagságát, Δh -t, egyszerű közelítésben, ns-

os és rövid hullámhosszú (ultraibolya) lézerimpulzusok esetén, az abszorpció és a hődiffúzió versengő folyamata, azaz l_T és l_α közül a nagyobb, határozza meg [18]. Ez az egyszerű kép természetesen ad magyarázatot arra a megfigyelésre, hogy az egy impulzus által ablált gödör mélységét befolyásolja az impulzus energiája, időbeli hossza, a megvilágított terület mérete és intenzitáseloszlása, az olvadási és párolgási hő, az anyag belső feszültségei, az alkalmazott háttérgáz típusa és nyomása. Továbbá, több lézerimpulzussal ablálva ugyanazt a területet Δh függ még az alkalmazott lézerimpulzusok számától, mivel az abláció során inkubációs folyamatok zajlanak le: a lézerimpulzus hatására szerkezet vagy kémiai összetétel változás jön létre, és ez hatással van a későbbi impulzusok által kiváltott ablációra.

Az anyagfelhő kialakulása után kitágul, melyet több modellel próbáltak leírni. Ezek közül az egyik legáltalánosabban elfogadott a hidrodinamikai modell, amely adiabatikusan kiterjedő gázként kezeli az anyagfelhőt. Eszerint az anyagfelhő v terjedési sebességét vákuumban az E_L impulzusenergia és a plazma teljes tömegének (M) hányadosa szabja meg: $|v| \sim (E_L/M)^{1/2}$ [18]. Az anyagfelhő részecskéinek kinetikus energiája 10 és 10^4 eV között változik. Ha a plazma kiterjedése háttérgázban történik, akkor a táguló anyagfelhő összenyomja és felmelegíti maga előtt a gázt, abban, közvetlenül az érintkezési felület előtt egy lökeshullámot hoz létre. Eközben a gázzészecskékkal történő ütközés során az anyagfelhő lelassul [18].

Az anyagfelhőben található részecskék kémiai összetételét alapvetően a céltárgy anyaga szabja meg. A részecskék típusát az abláló impulzus energiasűrűsége, intenzitása befolyásolja. Kis energiasűrűségek esetén az anyagfelhő alapvetően semleges atomokból, molekulákból és nagy molekuláris töredékekből áll. Ahogy növekszik az abláló impulzus energiasűrűsége, intenzitása, úgy nő a gerjesztett részecskék, ionok, és kisebb molekulásúlyú részecskék száma. Az intenzitás növelésével az anyagfelhő egyre inkább plazmaként viselkedik, ionok és elektronok dominálják. Az anyagfelhő összetételét még jelentősen befolyásolja az alkalmazott háttérgáz kémiai összetétele a háttérgáz és az anyagfelhő részecskéi között lezajló kémiai reakciók révén. A gázfázisban lezajló kémiai reakciókat a céltárgy felszínéhez közel a magas hőmérséklet indíthatja be, illetve a háttérgáz és az abláló impulzus kölcsönhatása. A céltárgytól nagyobb távolságokban jelentős szerepe van a plazmát alkotó részecskékkal történő ütközéseknek. Ennek megfelelően a háttérgáz részecskéivel kémiai reakciók lényegében az ütközési front közelében zajlanak le.

Mikor az anyagfelhő eléri a hordozót, akkor a hordozón réteg épül. A rétegépülés történhet egyrészt az anyagfelhő részecskéinek felszíni adszorpciójával, másrészt a nagy energiájú részecskék implantálódásával. A kialakuló réteg szerkezete és tulajdonságai az őket létrehozó részecskék kémiai minőségétől és mozgási energiájától függnék. A nagy energiájú részek

egyrészt elősegítik az adszorbeált atomok diffúzióját. Ugyanakkor nagy energiájuk révén kémiai kötéseket bonthatnak, felszín alatti hibahelyeket hozhatnak létre, vagy porlaszthatják az épülő réteget. A réteg kötésszerkezetére ezen felül hatással van a hordozó hőmérséklete, amely meghatározza az épülő réteg hőmérsékletét is. Alacsony hőmérsékleten többnyire amorf réteg hozható létre. Ennek hátterében az áll, hogy rétegépülés közben a réteghez kötődő részecskék térbeli helyzetüket véletlenszerűen veszik fel, nem a kristályos rendnek megfelelően helyezkednek el, és az alacsony hőmérséklet nem biztosít elegendő mobilitást a részecskéknél, hogy a kristályos rendnek megfelelő helyükre diffundáljanak. Ez még akkor is megfigyelhető, ha a réteg hőmérséklete a nagy energiájú részecskék becsapódásakor megnövekszik, mert a hőmérsékletnövekedés csak olyan rövid ideig tart, ami nem elegendő a kristályos rend megjelenésére. Magas hőmérsékleten, amikor a részecskéknél biztosítva van a megfelelő mobilitás, a rétegek kristályos szerkezetűek lesznek.

A rétegépülés folyamata nemcsak a hordozón megy végbe, hanem a céltárgyon is. Ezt a jelenséget inverz impulzuslézeres rétegépítésnek (Inverse Pulsed Laser Deposition, IPLD) nevezik. Az IPLD folyamatát Szörényi, Geretovszky és munkatársaik tanulmányozták [22, 23].

2.2.2. Széntartalmú céltárgyak lézeres ablációjával keltett plazma vizsgálata

A lézeres rétegépítéssel készített a-C és a-C:H rétegek sajátosságait, a fentebb bemutatott szubplantációs modellnek megfelelően, a rétegépítő plazma tulajdonságaiban kell keresni. Ezeket a plazma születésének és fejlődésének körülményei határozzák meg. Ezért mielőtt bemutatnám a lézeres rétegépítéssel készült rétegek kutatásában elért irodalmi eredményeket, összefoglalom, hogy különböző körülmények között milyen tulajdonságú plazma jön létre.

Mint láttuk a lézeres ablációval keltett anyagfelhő kémiai összetételét alapvetően az alkalmazott céltárgy szabja meg. Hidrogénmentes szénrétegek előállításakor tisztán szént tartalmazó céltárgyat, pl. polikristályos grafitot [11, 24-28] vagy amorf szén céltárgyat [29], esetleg nagy orientáltságú pirolitikus grafitot [15, 30, 31], illetve üvegszerű szén céltárgyat alkalmaznak [32] vákuumban. Hidrogénezett szénrétegek esetén a céltárgy szén mellett már tartalmaz hidrogént is. Ilyen esetekben a céltárgy lehet polimer [33-36] vagy akár fagyasztott szénhidrogén, pl. aceton [37]. A plazma kémiai összetételét a reaktív atmoszférában folytatott kísérletek esetén, a háttérgáz is befolyásolja. Hidrogénmentes szénrétegek előállításához legfeljebb inert atmoszféra alkalmazható [38], míg hidrogénezett szénrétegek készíthetők hidrogént tartalmazó háttérgázokban. Ez lehet pl. hidrogén [29, 38-42] vagy metán [43].

Az a-C és a-C:H rétegek előállítása során leggyakrabban használt különböző lézerek jellemző paramétereit, az I. táblázatban foglaltam össze. A kísérletekhez használt lézerek egyrészt hullámhosszukban, másrészt az abláló impulzus időbeli hosszában térnek el, amelyek jelentősen befolyásolják a plazma ionizáltsági fokát és a plazmaalkotók energiáját.

Lézer megnevezése	Típusa	λ (nm)	τ_l
Nd:YAG	szilárdtest	1064	~10-15 ns
rubin	szilárdtest	694	~30 ns
KrF*	excimer	248	~30 ns
ArF*	excimer	193	~30 ns
Ti:zafír	szilárdtest	~800-1000	~ 100-150 fs
hibrid, KrF excimer- és festéklézer*	excimer- és festék lézer	248	~500 fs

I. táblázat: Amorf szénrétegek előállításához leggyakrabban használt lézerek tulajdonságai. A *-gal jelelt lézereket használtam doktori munkám során. λ a hullámhossz τ_l a lézerimpulzus időbeli hosszát jelöli.

A keletkező anyagfelhő ionizáltsági foka és alkotóinak kinetikus energiája adott lézer hullámhossz esetén az energiasűrűséggel nő. Így elvileg bármely lézerrel elő lehet állítani nagy energiájú szénionokat, azonban nagyobb ionenergiák eléréséhez nagyobb energiasűrűségek kellenek, és ilyenkor a céltárgyat nagy mennyiségű törmelék hagyja el, mely a rétegek tulajdonságait rontja [24]. Az abláló lézer hullámhosszának csökkenésével, az abláció során egyre kisebb molekulaionok, esetenként ionok képződnek, a keletkezett plazma ionizáltsági foka növekszik, és a plazma alkotók kinetikus energiája is nő. Így az ArF lézer esetén már kisebb energiasűrűségek esetén is nagyfokú ionizáltságot és jelentős ionenergiákat (~60 eV [12] - ~110 eV [44]) figyeltek meg. Ezt általában a plazma és az ArF lézer fényének kölcsönhatásával, a táguló plazma leggyorsabban haladó élének többfotonos gerjesztésével magyarázzák [12, 30, 44]. Az impulzus-hossz rövidülésével a plazma ionizáltsági foka megnő. Az ionok energiája hibrid, KrF excimer- és festéklézer ~500 fs-os impulzusait alkalmazva (~220 eV [45], illetve 300-600 eV [46]) magasabb értéket ér el összehasonlítva a ns-os lézerekkel keltett plazmákkal.

A szén-, illetve szénhidrogénplazma tulajdonságai mindezek mellett könnyen változtathatók még a háttérgáz alkalmazásával. Inert atmoszférában a szénplazma lelassul [38], a hidrogénatmoszféra esetén lassulás mellett kémiai reakciókat [47], a céltárgytól ~1 cm-re szénhidrogén kötéseket tartalmazó részecskéket [38], illetve atomos hidrogént mutattak ki. Azaz a plazmarészecskék és a háttérgáz molekuláinak ütközése révén a molekuláris hidrogén bontása és gázfázisú reakciók valósulnak meg.

A rétegépítő plazma összetétele gyökeresen megváltozik, ha a tisztán szenet tartalmazó céltárgyak helyett hidrogénben gazdag céltárgyakat használnak. A plazma ekkor két nagy

részből áll. Egy gyorsabb atomos szénből, illetve hidrogénből és molekuláris szénhidrogének-ből álló anyagfelhőt egy lassabb polimercseppekből álló felhő követ [21]. A cseppeket alkotó szénhidrogének molekulásúlya kisebb, mint a céltárgy molekulásúlya [48-50].

2.2.3. Impulzuszéres rétegépítéssel előállított amorf szénrétegek

Megállapítható tehát, hogy a szénplazma, illetve szénhidrogénplazma tulajdonságai széles tartományban változtathatók a lézer tulajdonságának, az alkalmazott háttérgáz és a céltárgy anyagának változtatásával. A különböző tulajdonságú plazmákból eltérő tulajdonságú rétegek készíthetők. A következőkben bemutatam a nanoszekundumos, illetve pikoszekundumos tartományban működő lézerekkel szén, illetve szénhidrogén céltárgyból vákuumban és hidrogént tartalmazó háttérgázban készített rétegek irodalomból ismert tulajdonságait.

Nanoszekundumos tartományban működő lézerekkel igen eltérő tulajdonságú rétegek állíthatók elő már tisztán szén tartalmazó céltárgyakból is. M. Tabbal [15] és Witke [12] megfigyelései szerint KrF, Nd-YAG, CO₂ lézerek (a hullámhosszak rendre 248, 1064, 10600 nm) kis teljesítménysűrűségű impulzusai esetén grafit-szerű rétegek készíthetők. A teljesítménysűrűséget növelve a réteg tulajdonságai a gyémánt tulajdonságai felé tolódnak el, pl. abszorpciójuk csökken. Egy bizonyos energiasűrűséget elérve, amikor az abláció során már jelentős törmelék képződik, a rétegek tulajdonságai már nem közelítik meg jobban a gyémánt tulajdonságait. Witke vizsgálatai szerint hasonló jelenség ArF lézer esetén nem mutatható ki [12], mert pl. a rétegek abszorpcióját tekintve, az már kis energiasűrűségek esetén is alacsony. A ns-os lézerekkel keltett szénplazma és szénrétegek vizsgálatával végül arra jutottak [12], hogy a legjobb minőségű gyémántszerű rétegek leválasztásához részecskementes, teljesen ionizált plazma szükséges, amelyben az ionok átlagos kinetikus energiája 20 eV-nál nagyobb kell legyen. Ilyen plazma ArF lézerrel állítható elő.

Az abláló impulzus időbeli hosszának változtatása jelentősen befolyásolja a rétegek tulajdonságait. Roy [25] ($\tau_L \sim 50$ fs, $\Phi_L = \sim 0,36$ J/cm² - 2,12 J/cm²), Qian [27] ($\tau_L \sim 100$ fs, $I_L = 3 \cdot 10^{14}$ - $6 \cdot 10^{15}$ W/cm², $\Phi_L = 30$ -600 J/cm²), és Loir [26] ($\tau_L \sim 150$ fs, $\Phi_L = 1$ -6 J/cm²) Ti:zafír lézerrel ($\lambda \sim 880$ nm) készítettek amorf szénrétegeket. A leginkább gyémántszerű rétegeket rendre a legkisebb és közepes ($\sim 1,7$ J/cm²) energiasűrűségek mellett kapták. Azt, hogy a rétegtulajdonságok az energiasűrűség növekedésével csak romlottak, Qian és Roy azal magyarázták, hogy a nagy energiasűrűségnél a plazmában jelenlévő nagy energiájú ún. szupratermális ionok roncsolják a kialakult szerkezetet, sp² hibrid állapotokat hoznak létre. Hibrid, KrF excimer- és festéklézer ~ 500 fs-os impulzusaival előállított rétegeket Jegenyés [51] ($\Phi_L = 3,5$ - 7 J/cm²), illetve Yao [46] ($1 < \Phi < 4$ J/cm²) vizsgálták. Jegenyés azt találta,

hogy az energiasűrűség növelésével a rétegek tiltotsáv-szélessége ($E_{04} = 1,24 - 1,38$ eV) és ennek megfelelően az sp^3 és sp^2 hibridizációjú szénatomok aránya jelentősen nem változik. Yao megfigyelései szerint az energiasűrűség növelésével a rétegek mechanikai és optikai tulajdonságai javultak, aminek háttérében véleményük szerint az egyre nagyobb ionenergiák álltak. Összességében az mondható el, Yao és munkatársai munkásságától eltekintve, hogy az impulzushossz rövidülése, azaz a teljesítménysűrűség növekedése kedvezőtlenül befolyásolja az a-C rétegek tulajdonságait.

Hidrogént tartalmazó háttérgázban előállított rétegek jellemző vonásait többen vizsgálták. Malshe [47] a 60 Pa nyomású hidrogéngáz mellett, rubin lézerrel készített rétegekben szénhidrogén kötéseket és abszorpció csökkenést mutatott ki. Arra a következtetésre jutott, hogy hidrogén épül be a rétegekbe, és az az sp^3 kötéseket stabilizálja. Jayatissa [40] és Bourdon a nyomás növekedésével ($\sim 0,01 - \sim 400$ Pa) a rétegek tiltotsáv-szélességének növekedését figyelte meg. Jayatissa [40] ugyanakkor egyre nagyobb mértékben megjelenő grafitfázist, Bourdon gyűrűs sp^2 és sp^3 hibridizált szénatomokhoz kötődő hidrogénatomokat talált. Jayatissa [40] mindezeket a rétegek hidrogéneződésével és nagy grafitklaszterek megjelenésével magyarázta. Bourdon szerint a változások háttérében az állt, hogy a rétegekbe beépült a gáz-plazma kölcsönhatása során kialakuló szénhidrogéngyökök egy része. Yoshitake és munkatársai [41] hasonló változásokat – növekvő tiltotsáv-szélességet és csökkenő abszorpciós együtthatókat – tapasztaltak az optikai tulajdonságokban, mikor egyre nagyobb nyomású hidrogéngázban állítottak elő rétegeket. Megfigyeléseiket csak azzal magyarázták, hogy az egyre nagyobb nyomásokon egyre nagyobb mennyiségben állt rendelkezésre atomos hidrogén, amely az sp^2 hibridizált atomokat nagyobb hatékonysággal marta, mint az sp^3 hibridizációjú szénatomokat, így szerintük a hidrogén segíti a gyémántszerű tulajdonságok kialakulását.

Az atomos hidrogén ezen kedvező hatása a gyémánt kémiai gőzfázisú leválasztásának irodalmából ismert [52]. Ezt a kedvező hatást Stavrides [53] és munkatársai is tapasztalták, akik megállapították, hogy ha a rétegek atomos hidrogén áramának vannak kitéve rétegpülés közben, illetve után, akkor ellenállásuk kétszeresére, illetve háromszorosára nő, ami az sp^3 hibridizációjú szénatomok feldúsulására utal.

Bár a gyémánt fentebb említett kémiai gőzfázisú előállításában gyakran alkalmaznak metángázt, szénrétegek PLD-vel történő előállításakor tudomásom szerint, csak Tóth Sára és munkatársai használtak metánt háttérgázként (1 – 100 Pa). A metánban létrehozott rétegekben sok olyan sp^3 hibridizált szénatomot találtak, melyek egy vagy két hidrogénatomhoz kötődtek. Ezt CH_3 , illetve CH_2 gyökök beépülésével magyarázták.

Az irodalmi eredmények összességében tehát azt feltételezik, hogy hidrogén háttérgáz alkalmazásakor a rétegek optikai tulajdonságai javulnak, a rétegek transzmissziója és tiltószélessége nő. Mindezt egyrészt magyarázták a rétegekbe beépülő szénhidrogényökökkel, másrészt a beépülő hidrogénatomok sp^3 hibrid állapotra gyakorolt stabilizáló hatásával, és az sp^2 hibridizációjú szénatomok preferált marásával. Ugyanakkor a szénplazma lassulását a hidrogéngázon és ennek hatásait ezek a cikkek nem vették figyelembe. Összességében tehát a hidrogén hatásáról nem kapunk koherens képet az irodalomból.

A fent bemutatott hidrogént tartalmazó háttérgáz alkalmazása mellett hidrogént tartalmazó céltárgyak segítségével, mint polimerek [33-36] vagy fagyasztott szénhidrogének [37] is állítottak elő a-C:H rétegeket. Hansen [48] megfigyelte, hogy különböző polimerekből előállított rétegek 632,8 nm-hez tartozó törésmutatója megnövekszik az abláló lézer hullámhosszának csökkenésével. Nishio [36] kimutatta, hogy az abláló lézer hullámhosszának csökkentésével a PLD rétegek tulajdonságai az a-C:H rétegek tulajdonságai felé tolódnak el. Lade [34] megfigyelései szerint a rétegek hidrogéntartalma az eredeti céltárgyhoz képest csökkent. Súske [49, 50] PMMA céltárgy esetén megfigyelte, hogy a rétegek keménysége ötszöröse a tömbi anyagénak és kötősszerkezetük is eltér attól. Voevodin [33] a rétegekről készített keresztmetszeti képeken heterogén szerkezetet látott, egy homogén szénréteget, amelyben a polimerek ablációját kísérő polimercseppek voltak jelen. Megfigyelte, hogy KrF lézer impulzusainak teljesítménysűrűségét növelve a rétegekben ugyan már egy sp^3 hibridizációjú szénatomok alkotta mátrix jön létre, azonban a beágyazódott polimercseppek miatt a rétegek mechanikai tulajdonságai összességében nem változnak jelentősen. Összességében elmondható, hogy a rövidebb hullámhosszal történő abláció során a céltárgyban található szerkezeti egységek kötései felbomlanak, a polimer szerkezete kevésbé másolódik át a rétegbe [36]. A kiterjedő plazma részecskéi között lezajló ütközések miatt a hidrogén kiszóródik a plazmából és csak kisebb mennyiségben épül be a rétegekbe [34]. Ezek mellett a ns-os lézerrel végzett kísérletek mellett, legjobb tudásom szerint polimerek rövidebb impulzusidejű ablációjával még nem készítettek a-C:H rétegeket.

2.3. Amorf szénrétegek optikai tulajdonságai és azok ellipszometriai vizsgálata

PhD munkám során minden a-C és a-C:H réteg elsődleges vizsgálatát ellipszometriával végeztem. A módszer segítségével meghatároztam a rétegek optikai tulajdonságait. Ennek megfelelően ebben a fejezetben, miután röviden összefoglalom a szilárd anyagok optikai tulajdonságait, kitérek az amorf szénrétegek optikai tulajdonságaira. Majd bemutatom az ellipszometriát mint mérőmódszert és bemutatom az amorf szénrétegek ellipszometriai vizsgálata során használt modelleket.

2.3.1. A szilárd anyagok optikai tulajdonságai

Szilárdtestek dielektromos állandóját összetételük és szerkezeti sajátásaik határozzák meg. Mind amorf, mind kristályos anyagok esetén a dielektromos állandó képzetes része az abszorpciós sávokban tér el a nullától, azokon a fotonenergiákon, ahol a vezetési és valenciasáv közös állapotsűrűsége nem nulla értéket vesz fel. Az abszorpciós sáv kristályok esetén a translációs szimmetria, a hosszú távú rend miatt erősen struktúrált [54-56]. Amorf anyagokban a hosszú távú rend hiányzik, nincs meg a translációs szimmetria, ezért abszorpciós sávjukban nincsenek éles struktúrák. Azonban, mivel a rövid távú rend megegyezik kristályos megfelelőjével, ezért az abszorpciós sáv a kétféle módosulatban körülbelül ugyanott helyezkedik el [54, 55]. A dielektromos állandó képzetes részének ismeretében, annak valós része már meghatározható a Kramers–Kronig-relációk segítségével:

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int \frac{E' \cdot \varepsilon_2(E')}{E'^2 - E^2} dE', \quad (1)$$

ahol $\varepsilon_1(\infty)$ integrálási konstans, mely a dielektromos állandó valós részét írja le nagy fotonenergiákon, E és E' fotonenergia elektronvoltokban, P az integrál főrészt jelöli. A $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i \cdot \varepsilon_2$ **komplex dielektromos** állandóval egyenértékű optikai mennyiség a **komplex törésmutató** $\tilde{n} = n + i \cdot k$. A dielektromos állandó ismeretében a komplex törésmutató a (2)-es egyenlet segítségével határozható meg:

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}^2. \quad (2)$$

Ily módon a komplex törésmutatót is a szilárdtestek összetétele és szerkezete határozza meg, és a valós és képzetes része között ugyancsak fennállnak a Kramers–Kronig-relációk.

Az optikai tulajdonságokat tehát a sávszerkezet határozza meg, így ismeretükben a sáv-szerkezetre következtethetünk. Az egyik legfontosabb paraméter, amely az optikai tulajdonságok ismeretében meghatározható a valenciasáv és a vezetési sáv között elhelyezkedő tiltott

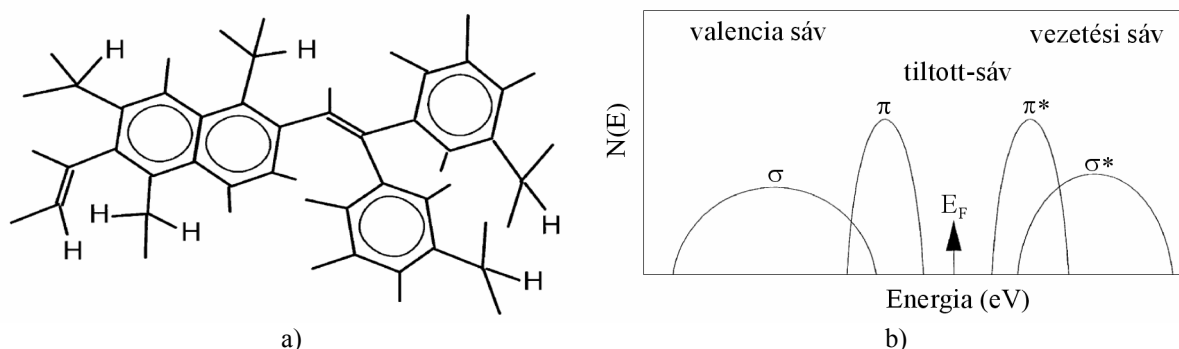
sáv szélessége. Amorf anyagoknál többféle definíciót találunk a tiltotsáv-szélességre. Az egyik talán legelterjedtebb a Tauc-féle tiltotsáv-szélesség (E_{TG}), melyet a dielektromos állandó alapján határozhatunk meg, annak az abszorpciós sáv kis fotonenergiájú éléhez, az ún. sávéélhez közeli viselkedése alapján. E_{TG} a (3)-as egyenlet szerint értelmezhető:

$$\varepsilon_2(E) = \frac{A_T \cdot (E - E_{TG})^2}{E^2}, \quad (3)$$

Itt E a fotonenergia, A_T változtatható paraméter. Amorf szénrétegek esetén ezen felül igen elterjedt még az E_{04} izoabszorpciós vagy optikai tiltotsáv-szélesség [2, 57, 58]. E_{04} az a fotonenergia, amelynél a vizsgált amorf anyag abszorpciós együtthatója eléri a 10^4 1/cm-es értéket.

2.3.2. Amorf szénrétegek optikai tulajdonságai

Az amorf szénrétegek optikai tulajdonságait elektronszerkezetükön keresztül sajátos kötési szerkezetük határozza meg. Az amorf szénrétegek szerkezetének ma elfogadott modellje a klaszter modell [2]. A klaszter modell szerint (4. a) ábra) a rétegekben az sp^2 és sp^3 hibridizált szénatomok nem véletlenszerűen, homogén módon találhatók, hanem a különböző hibridizált állapotú szénatomok elkülönült tartományokat hoznak létre.

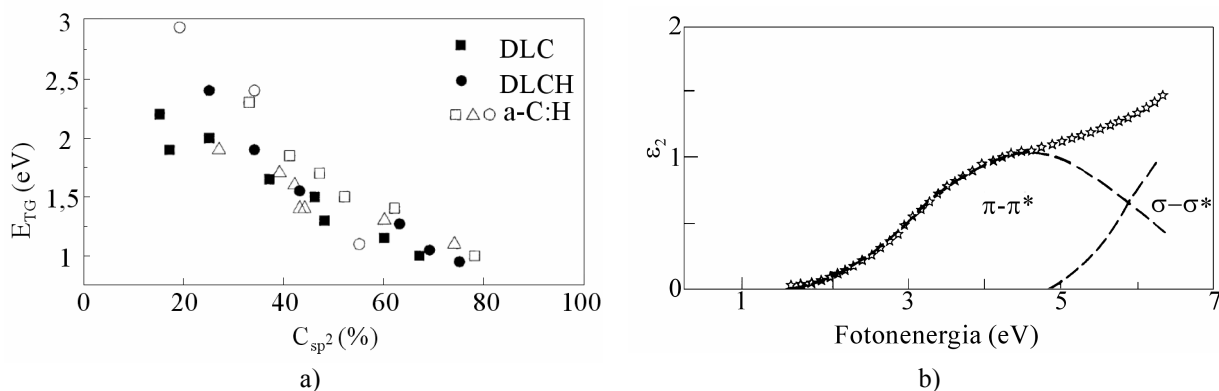


4. ábra: a) hidrogénezett amorf szenek klaszter modell által leírt szerkezetének sematikus ábrázolása [59], és b) a hidrogénezett amorf szenek elektronszerkezete [2].

A rétegek vázát az sp^3 hibridizált szénatomok által létrehozott folytonos hálózat alkotja. Tetraédes amorf szénrétegek esetén ebben a hálózatban három-, illetve négytagú gyűrűket is találhatunk, míg a hidrogénezett amorf szenek esetén, az sp^3 hibridizációjú szénatomokhoz általában egy vagy több hidrogénatom is kötődik. Ebben az ún. sp^3 mátrixban helyezkednek el az sp^2 hibridizált szénatomokból álló klaszterek. Ezek a klaszterek állhatnak páros számú szénatomot tartalmazó konjugált gyűrűkből, illetve konjugált kötéseket tartalmazó láncokból. Ezek közös vonása, hogy a π -elektronok a klaszter teljes egészére delokalizálódnak. Az sp^3 mátrix felelős alapvetően a mechanikai tulajdonságokért, és az sp^2 hibridizált atomok alkotta

klaszterek határozzák meg az elektromos tulajdonságokat, illetve, ahogy később látni fogjuk a tiltotsáv-szélességet [2, 59].

Amorf szénrétegek elektronszerkezetét sematikusán a 4. b). ábrán láthatjuk. A σ elektronokhoz, melyek mind sp^2 , mind sp^3 hibridizált atomoktól származnak, a valenciasávban betöltött σ állapotok, a vezetési sávban pedig be nem töltött σ^* állapotok tartoznak. A σ és σ^* állapotok által létrehozott σ , illetve σ^* sávok között a tiltotsáv-szélesség nagy, nagyobb, mint ~ 5 eV [2]. Ugyanakkor a π elektronok a valenciasávban betöltött π állapotokat, a vezetési sávban pedig be nem töltött π^* állapotokat hoznak létre. Az így létrejött π - π^* sávok a σ - σ^* sávokat elválasztó széles tiltott sávban helyezkednek el. Mivel a Fermi-nívóhoz közel a π állapotok helyezkednek el, így amorf szénrétegek Tauc-féle, illetve optikai tiltotsáv-szélességét ezek az állapotok szabják meg [60]. Az sp^2 hibridizációjú szénatomok koncentrációjának növekedésével (azaz az sp^3 hibridizációjú atomok arányának csökkenésével) a tiltotsáv-szélesség értéke 5. a) ábrának megfelelően csökken [61]. Ez a csökkenés mindkét fenn bemutatott tiltotsáv-szélesség esetén fennáll, mivel Waidman [62] megmutatta, hogy amorf szénnek esetén a kétféle tiltotsáv-szélesség együtt változik, Casiraghi pedig kísérletileg lineáris kapcsolatot talált az amorf szénrétegek kétféle tiltotsáv-szélessége között [10].



5. ábra: a) a tiltotsáv-szélesség változása az sp^2 hibridizációjú szénatomok koncentrációjának függvényében [2], és b) a dielektromos állandó képzetes részének felbontása π és σ elektronok járulékára [63].

Optikai átmenetek a valenciasávból a vezetési sávba alapvetően csak azonos típusú, σ - σ^* , illetve π - π^* állapotok között mennek végbe [2]. Ennek oka abban keresendő, hogy a kétféle állapot ortogonális [1], és kölcsönhatásuk még egy atomon belül is elhanyagolható [2], a $\pi \rightarrow \sigma^*$ és $\sigma \rightarrow \pi^*$ átmenetek nem valósulnak meg. A $\sigma \rightarrow \sigma^*$, illetve $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetek viszont eltérő energiákon mennek végbe, ezért más-más fotonenergiákon adnak járulékot a dielektromos állandó képzetes részében (5. b) ábra).

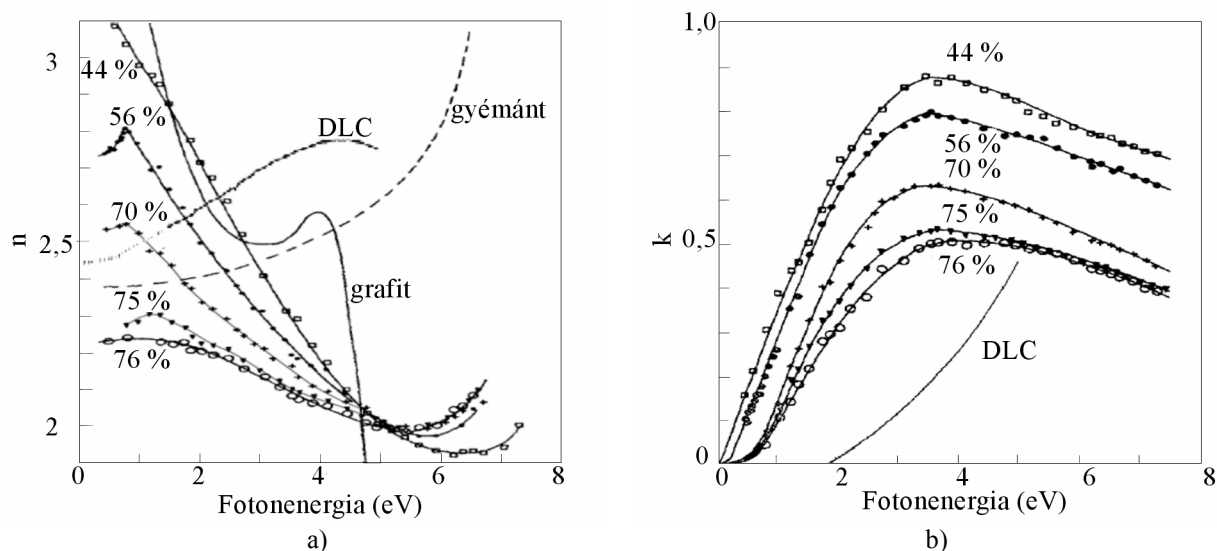
Az amorf módosulatok dielektromos függvényében a két különböző kötés gerjesztésének megfelelő struktúrák nem teljesen különülnek el [62]. Ennek ellenére, amorf szénrétegek

dielektromos állandóinak elemzésekor is a σ és π állapotok gerjesztésének megfelelő sávok helyzetét, nagyságát vizsgálják, figyelembe véve, hogy a σ állapotok ilyenkor mind az sp^2 , mind az sp^3 hibridizációjú szénatomoktól származhatnak.

Módosulat	$C_{sp^3}(\%)$	$C_H(\%)$	E_σ (eV)	E_π (eV)	megjegyzés
grafit [64]	0	0	$\sim 14,5$	$\sim 4,5$	az ordinárius sugárra vonatkozó megfelelő ε_2 0 eV felé megnövekszik, megfelelően a grafit félfém voltának
gyémánt	100	0	$\sim 11,5$		
PLCH [65]	61	60	$\sim 11,5$	$\sim 6,5$	lazán között benzol gyűrűk alkotta szerkezet [65]
GLCH [65]	62	25	~ 12	~ 4	
DLC [64]	80	0	~ 9		π - π kötések gerjesztése miatt enyhe váll ~ 6 eV-nál [62]
GLC [64]	50	0	$\sim 12,8$	$\sim 4,3$	
GLC [64]	25	0	$\sim 13,7$	$\sim 4,2$	

II. táblázat: Különböző szénmódosulatok dielektromos állandójában megfigyelhető struktúrák helyzete. C_{sp^3} és C_H jelöli a rétegek sp^3 hibridizációjú szénatom-, illetve hidrogénatom-koncentrációját, E_σ és E_π pedig rendre a σ és π kötések gerjesztéséhez tartozó struktúrák helyzetét.

A II. táblázatban összefoglaltam a különböző gerjesztések kristályos és amorf módosulatok esetén megfigyelt jellemző értékeit. Hidrogénmentes rétegek esetén Gioti megfigyelései szerint az sp^3 hibridizált szénatomok számának növekedésével a π , illetve a σ kötések gerjesztésének megfelelő csúcsok nagyobb, illetve kisebb fotonenergiák felé tolódnak el [64]. A hidrogénezett amorf szénrétegek esetén ilyen egyértelmű változásokat nem írtak le az irodalomban, bár Waidman és Fink bemutatták, hogy a dielektromos függvény kis fotonenergiás csúcsának szerkezete, helyzete erősen változik a hidrogéntartalommal [65].



6. ábra: a) a törésmutató és b) az extinkciós együttható változása az sp^3 hibridizált szénatomok koncentrációjának változásával [9, 66]. Az ábrán a gyémánt törésmutatóját, és a grafit ordinárius sugárra vonatkozó törésmutatóját is feltüntettem [66].

A dielektromos állandóban bekövetkező változások az (1)-es és (2)-es képletek alapján kihatással vannak a törésmutatóra is. A gyémánt törésmutatója a látható fotonenergia-

tartományban normális diszperziót mutat, míg a grafit ordinárius sugárra vonatkozó törésmutatója egy lokális maximumtól eltekintve erősen csökken a fotonenergia növekedésével.

Ha a rétegben nő az sp^2 hibridizált szénatomok száma, azaz csökken az sp^3 hibridizációjú szénatomok száma, akkor a törésmutató a 6. ábrán látható módon változik. Az egyre inkább a grafitszerű amorf szénrétegek törésmutatója a bemutatott fotonenergia-tartomány egyre nagyobb részében mutat anomális diszperziót. Értéke ugyancsak egyre nagyobb tartományban változik. Ezt az extinkciós együtthatóban egy abszorpciós sáv kierősödése és kisebb fotonenergiák felé való eltolódása kíséri [66].

2.3.3. Az ellipszometria alapjai

Az ellipszometria tömbi anyagok, illetve rétegrendszerek optikai együtthatóinak, (n , k , ε_1 , ε_2), illetve rétegvastagságainak (d) meghatározására alkalmas módszer. A módszer alapja, hogy ha fény reflektálódik valamely minta felületről, akkor a fény polarizációs állapota megváltozik, és ez a változás a reflektáló felületre, a vizsgált minta szerkezetére és anyagára jellemző. Az ellipszometria a polarizációs állapotban bekövetkező változásokat detektálja és értelmezi.

A fény polarizációs állapotát az elektromágneses térerősséggel jellemezhetjük. A polarizációs állapotban bekövetkező változások jellemzésére az ellipszometriában két szöget, a Ψ és Δ szöget használják. A Ψ szög az elektromos térerősség s és p komponensének az amplitúdójában bekövetkező változásokat írja le, míg Δ a fázisaikban bekövetkező változást jellemzi. Ha beeső és visszavert elektromos térerősségek s és p komponenseinek amplitúdói rendre A_s , A_p , R_s és R_p és fázisaik rendre δ_{si} , δ_{pi} , δ_{sr} és δ_{pr} , akkor

$$\Delta = (\delta_{pr} - \delta_{pi}) - (\delta_{sr} - \delta_{si}) \quad (4)$$

$$\tan \Psi = \frac{R_p / A_p}{R_s / A_s}, \quad (5)$$

azaz Ψ a reflexió során bekövetkező relatív amplitúdó változást írja le, míg Δ a relatív fázis-változást. Könnyen belátható, hogy a Ψ -ből és Δ -ból képzett komplex mennyiség, az s és p komponensek komplex reflexióinak hányadosával arányosak:

$$\tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{\tilde{R}_p / \tilde{A}_p}{\tilde{R}_s / \tilde{A}_s} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s}, \quad (6)$$

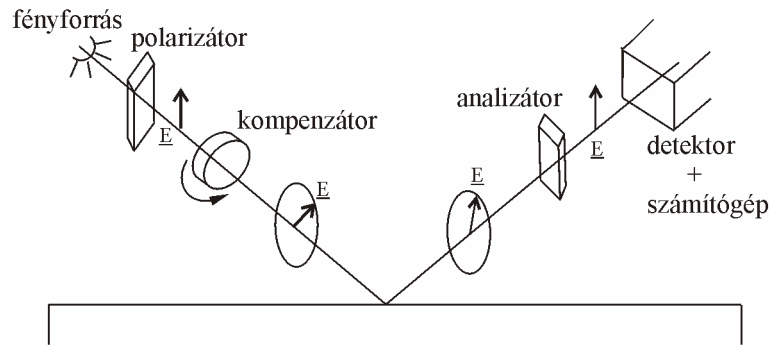
ahol $\tilde{R}_p, \tilde{R}_s, \tilde{A}_p, \tilde{A}_s$ fázist és a valós amplitúdót leíró komplex amplitúdók, és $\tilde{r}_s = \tilde{R}_s / \tilde{A}_s$, $\tilde{r}_p = \tilde{R}_p / \tilde{A}_p$ a komplex reflexiók. A (6)-os egyenletet, melyet elsőként Drude írt fel a XIX. század végén [67], az ellipszometria alapegyenletének tekinthetjük. Az egyenlet bal oldalán

az ellipszometriában mért mennyiségek találhatók, míg a jobb oldalán szereplő reflexiós együtthatók a vizsgált minta tulajdonságától függenek. A komplex reflexiós együtthatók tömbi anyagok esetén adhatók meg a legegyszerűbb módon. Ekkor a reflexiós együtthatók az anyag és a környező gáz \tilde{n}_1, \tilde{n}_2 komplex törésmutatójától, a θ_i beesési, és θ_t törési szögtől függenek a Fresnel-formuláknak megfelelően.

$$\frac{R_s}{A_s} = \tilde{r}_s = \frac{\tilde{n}_1 \cdot \cos \theta_i - \tilde{n}_2 \cdot \cos \theta_t}{\tilde{n}_1 \cdot \cos \theta_i + \tilde{n}_2 \cdot \cos \theta_t}, \quad (7)$$

$$\frac{R_p}{A_p} = \tilde{r}_p = \frac{\tilde{n}_2 \cdot \cos \theta_i - \tilde{n}_1 \cdot \cos \theta_t}{\tilde{n}_2 \cdot \cos \theta_i + \tilde{n}_1 \cdot \cos \theta_t}, \quad (8)$$

A reflexiós együtthatók tömbi anyagok esetén a Fresnel-együtthatókból közvetlenül megkaphatók [68]. Rétegrendszerek esetén nem ilyen egyszerű a helyzet. Ilyenkor figyelembe kell azt is venni, hogy reflexió nemcsak a minta felszínén történik, hanem az egyes réteghatárokon is. Az így reflektálódott sugarak a mintából kilépve – megfelelő rétegvastagságok esetén – interferencia képesek. A különböző réteghatárokról reflektálódott sugarak, különböző – a rétegek vastagságától és optikai tulajdonságaitól függő – optikai úthosszat tesznek meg. Emiatt a sugarak között fáziskülönbség lép fel, azaz az eredő térerősség, és így a reflexiós együttható értéke függ a rétegek tulajdonságaitól. A több rétegből álló rétegrendszerek reflexiós együtthatóinak kiszámolására kidolgoztak egy mátrix módszert [68, 69], amely már számítógépes algoritmusokba is beépíthető.



7. ábra: Forgó kompenzátoros ellipszométer sematikus rajza.

A polarizációban bekövetkezett változások detektálására a ma használatos elrendezésekben időben változó polarizációs állapotú fényt használnak. Ilyen változó polarizációjú fény állítható elő, ha valamely polarizáló elem forog, vagy elektromos jel hatására változtatja polarizáló tulajdonságait. Az előbbi csoportba tartoznak a 7. ábrán sematikusán bemutatott forgó kompenzátoros ellipszométerek is. Forgó kompenzátoros ellipszométerekben a fényforrás lencsékkel párhuzamosított fényét egy lineáris polarizátoron vezetik keresztül. A már lineárisan poláros fény ezután egy állandó szögsebességgel forgó kompenzátoron halad keresztül. Ennek

hatására időben változó polarizáltságú fény esik a mintára. A reflektált fény mielőtt a detektorba kerülne egy újabb polarizátoron (analizátor) halad keresztül, amely a reflektált fény térerősségének csak az analizátor polarizációs irányába eső vetületét engedi át. Mivel ez időben változik, a detektor időben változó intenzitást detektál. Ebből Fourier-analízis segítségével határozzák meg az ellipszometriai szögeket [70].

Az ellipszometriai adatok kiértékelése általában nem közvetlen számításokkal történik. A mért Ψ és Δ adatokat a keresett fizikai mennyiségekkel (n , k , rétegvastagság) a fent elmondottak alapján általában bonyolult egyenletrendszerek kapcsolják össze, ezért a keresett paramétereket általában illesztési eljárásokkal keresik meg. Az illesztési eljárás első lépéseként elkészítik a minta modelljét, bizonyos feltételezéseket tesznek a vizsgált minta szerkezetére, a rétegek számára, optikai állandóikra, és vastagságukra. A spektroszkópai ellipszometriában a mérések több hullámhosszon történnek, és így az illesztés során sem egyetlen hullámhosszat használnak. A modellben ezért az optikai konstansok diszperzióját is figyelembe veszik, azaz megfelelő függvényekkel írják le n és k változását. A következő lépésben kiszámítják, hogy ha a modellen mértek volna, akkor milyen Ψ és Δ adatokat kaptak volna. Majd a mért és számított Ψ és Δ értékeket összevetik. A kétféle adat eltérését leggyakrabban az átlagos négyzetes eltéréssel mérik (Mean Squared Error, MSE):

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N-L} \sum_{i=1}^N \left(\left(\frac{\Psi_i^{sz} - \Psi_i^m}{\sigma_i^\Psi} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{sz} - \Delta_i^m}{\sigma_i^\Delta} \right)^2 \right)} \quad (9)$$

ahol L az illesztési paraméterek száma, N a mérési pontok száma, Ψ_i^m és Ψ_i^{sz} a mért és számított i -edik Ψ adat, illetve Δ_i^m és Δ_i^{sz} a mért és számított i -edik Δ adat. σ_i^Ψ és σ_i^Δ az i -edik Ψ és Δ adathoz tartozó átlagos eltérés. Ennek értékét a Fourier-komponensek zajából származtatják [71]. Az MSE meghatározása után a modellt úgy hangoljuk, hogy a mért és számított adatok a lehető legjobban megközelítsék egymást, azaz az MSE értéke a lehető legkisebb legyen. A minimum keresése számítógépes algoritmusok segítségével történik, és megtalálása után a hangolt modell adatai lesznek a keresett adatok mért, pontosabban szólva mért és illesztett értékei.

2.3.4. Amorf szénrétegek ellipszometriája

Amorf szén ellipszometriai kiértékelésekor a törésmutató diszperziójának leírására több modellt is használtak. Ebben az alfejezetben a doktori munkám során általam is használt modelleket mutatom be. Xiong és munkatársai [9] ArF lézerrel előállított, általuk amorf gyémántnak nevezett DLC rétegek törésmutató diszperzióját a Cauchy-féle diszperziós relációval

írták le (ld.: (10)-es egyenlet). A rétegek abszorpcióját az Urbach-féle exponenciális taggal vették figyelembe (ld.: (11)-es egyenlet).

$$n(\lambda) = A_C + \frac{B_C}{\lambda^2} + \frac{C_C}{\lambda^4} \quad (10)$$

$$k(\lambda) = A_U \cdot e^{B_U \cdot (1240 \cdot (\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{C_U}))} \quad (11)$$

A képletekben A_C , B_C , C_C , A_U , B_U , és C_U a modell paraméterei és λ a hullámhossz. Fontos megjegyezni, hogy a modell nem Kramers–Kronig-konzisztens, ezért az illesztés során nyert adatokat fenntartással kell kezelni. Mégis az illesztések első lépcsőjeként, illetve transzparens vagy adott hullámhossz tartományokban transzparens anyagok leírására jól alkalmazható ez a modell. A (10)-es és (11)-es egyenletre a későbbiekben, mint Cauchy-modell hivatkozom.

Amorf szénrétegek ellipszogramjainak kiértékelésekor gyakran alkalmazzák a Tauc–Lorentz-modellt [64, 72]. G. E. Jellison és munkatársai amorf félvezetők és szigetelők optikai tulajdonságainak leírására [73-75] dolgozták ki a modellt, melyben az abszorpció Lorentz-féle modelljét és az amorf anyagok Tauc által vizsgált abszorpciós élhez közeli viselkedését kapcsolták össze (ld.: (3)-as egyenlet). A Lorentz-modell az anyag elektronjainak mozgását elektromágneses térben kényszerített harmonikus rezgésként tárgyalja. Bár a modellnek alapvetően klasszikus mechanikai alapjai vannak, kvantummechanikai megfontolások alapján igazolható a létjogosultsága. A Lorentz-modell $\varepsilon_2(E)$ -re vonatkozó diszperziós relációja a következő:

$$\varepsilon_2(E) = \frac{A_L \cdot E_L \cdot C_L \cdot E}{(E_L^2 - E^2)^2 + C_L^2 \cdot E^2} \quad (12)$$

A modellben A_L (az oszcillátor erőssége) az elektron töltésével, tömegével az elektronok koncentrációjával van kapcsolatban, E_L (az oszcillátor energiája) a klasszikus képben a rezonanciának, a kvantumos képben pedig az elektronátmenethez tartozó energiának felel meg, C_L a csillapításra jellemző állandó és E a fotonenergia elektronvoltban. A Tauc–Lorentz-modell lényegében a Tauc-féle és a Lorentz-féle dielektromos függvények imaginárius részének szorzata:

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{A_{TL} \cdot E_{TL} \cdot C_{TL} \cdot (E - E_{TLG})^2}{(E_{TL}^2 - E^2)^2 + C_{TL}^2 \cdot E^2} \cdot \frac{1}{E} & E > E_{TLG} \\ 0 & E \leq E_{TLG} \end{cases}, \quad (13)$$

ahol A_{TL} , E_{TL} , C_{TL} , E_{TLG} , és E paraméterek rendre az oszcillátor amplitúdója, energiája, kiszélesedése, a tiltott sáv szélessége, illetve a fotonenergia. A képlet alapján látható, hogy a modell szerint az amorf anyagok nem abszorbeálnak a rájuk jellemző tiltotsáv-szélességnél kisebb fotonenergiákon. A dielektromos állandó valós részének meghatározása a Kramers–Kronig-relációk segítségével történik.

Az amorf anyagok ellipszometriájában ugyancsak elterjedt, Forouhi és munkatársa [76] által kidolgozott modell alapja, hogy az amorf anyagok elektronállapotait lokálisan le lehet írni az alkotó atomokból képződő molekulák molekulapályáinak szuperpozíciójaként, melyek az anyag kialakulásakor valenciasávvá, illetve vezetési sávvá szélesednek ki [76]. Forouhi és munkatársa feltételezték, hogy a vezetési és a valenciasáv energiájának hullámszám függése a sávék környékén parabolikus. Így az extinkciós együttható diszperziójának meghatározásakor a következő formulához jutottak:

$$k(E) = \frac{A_F (E - E_{FG})^2}{E^2 - B_F E + C_F}, \quad (14)$$

ahol az A_{FB} mennyiség a hely mátrix elemmel, B_{FB} a valencia- és vezetési sáv maximális értékeit elválasztó energia különbséggel, C_{FB} pedig a B_{FB} mennyiség és a molekulapályaelettartam reciprokok négyzetösszegével arányos. E jelöli a fotonenergiát és E_{FBG} pedig a Forouhi–Bloomer-féle tiltotsáv-szélességet, a valenciasávot és vezetési sávot elválasztó legkisebb energiaértéket, azaz azt a fotonenergiát, ahol k értéke minimális. A (14)-es egyenletből n értékét a Kramers–Kronig-összefüggések segítségével határozta meg Forouhi, a képlet bonyolultsága miatt annak bemutatásától eltekintek. Megemlítem ugyanakkor, hogy a fenti paraméterek mellett a törésmutató diszperziója még egy $n(\infty)$ -nel jelölt mennyiségtől függ, amely a törésmutató végtelen nagy fotonenergiákon felvett értékét adja meg. Azaz a Forouhi–Bloomer-modellben öt paraméter segítségével határozhatjuk meg a rétegek diszperzióját.

Füle Miklós [77] doktori értekezésében hidrogénezett amorf szénrétegek transzmissziós méréseiből meghatározott abszorpciós együtthatóit vetette össze a rétegek ellipszometriai vizsgálatából többféle modell segítségével meghatározott abszorpciós együtthatókkal. Megfigyelései szerint az ellipszometriai mérés eredményei akkor közelítették meg leginkább a transzmissziós mérés adatait, mikor az a-C:H rétegek diszperzióját a Gauss-oszcillátor modellel vette figyelembe. A Gauss-oszcillátor modell a dielektromos állandó képzetes részében egy Gauss-eloszlású abszorpciós sávot ír le:

$$\varepsilon_2(E) = A_G e^{-\left(\frac{E-E_G}{B_G}\right)^2} + A_G e^{-\left(\frac{E+E_G}{B_G}\right)^2}, \quad (15)$$

ahol A_G , a Gauss-eloszlás amplitúdója, B_G és E_G a szélessége és pozíciója elektronvolt egységekben.

Amorf szénrétegek optikai tulajdonságait a kötősszerkezetnek megfelelően megpróbálták leírni, sp^2 és sp^3 hibridizált atomok alkotta tartományok keverékeként [78, 79]. Keverék anyagok optikai tulajdonságainak leírására az effektív közeg közelítés (Effective Medium Approximation, EMA) modellek használhatók. Az EMA modellek segítségével veszik figye-

lembe, határozzák meg általában a minták felületi érdességét [80], kompozit anyagok százalékos összetételét és porózus anyagok porozitását. Ezen anyagok közös jellemzője, hogy míg makroszkopikus skálán homogén a közeg, addig mikroszkopikus skálán két vagy több anyag külön álló tartományait különböztethetjük meg, azaz mikroszkopikus skálán heterogén a közeg. Ezek a feltételek akkor teljesülnek, ha a különböző fázisok méretei kisebbek, mint a vizsgáló fény hullámhossza [69]. Az EMA modellek a közeg egy effektív közeg segítségével írják le, melynek komplex dielektromos függvényét az alkotó anyagok ismert tömbi komplex dielektromos függvényéből határozzák meg. Ehhez feltételezik, hogy az eredő anyag a két vagy több alkotó anyag olyan tartományaiból áll, melyek még jellemezhetőek tömbi dielektromos függvényükkel. A különböző modellek abban térnek el, hogy a dielektromos függvény meghatározásakor az anyagok milyen térbeli eloszlását feltételezik. Az egyik leggyakrabban használt közelítés a Bruggeman-EMA, amely a keverék véletlenszerű eloszlását feltételezi, úgy, hogy a két anyag az effektív közegbe van ágyazva [69]. A B-EMA esetén az effektív dielektromos függvényt, $\tilde{\epsilon}$ -t a két anyag dielektromos függvényeivel, $\tilde{\epsilon}_a$ -val és $\tilde{\epsilon}_b$ -vel a

$$0 = f_a \frac{\tilde{\epsilon}_a - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_a + 2 \cdot \tilde{\epsilon}} + f_b \frac{\tilde{\epsilon}_b - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_b + 2 \cdot \tilde{\epsilon}}, \quad (16)$$

egyenlet kapcsolja össze, ahol f_a és f_b a két anyag térfogathányada [69]. Az illesztéseknél a térfogathányadokra és a réteg vastagságára illesztünk, ezáltal tudjuk meghatározni a kompozit anyagok százalékos összetételét, vagy a porozitás mértékét oly módon, hogy az egyik komponensnek levegőt, vagy anyaghiányt, üreget (az angol szakszó: void) tételezünk fel. Felületi érdesség vizsgálatokor a felszín egyenetlenségeit általában az alatta lévő közeg és a környezet 50 %-os keverékeként veszik figyelembe.

Az effektív közeg közelítést Lee alkalmazta először a-C rétegek ellipszometriai vizsgálata során. Az optikai tulajdonságok meghatározásához a rétegeket grafit és gyémánt keverékeként írta le. A spektroszkópiai ellipszometria segítségével kapott grafit és gyémánt térfogatarányát, azaz az sp^2 és sp^3 hibridizált szénatomokból álló tartományok térfogatarányát elektron energia veszteségi spektroszkópiával meghatározott sp^2/sp^3 atomszamarányokkal vetették össze és lineáris összefüggést találtak az értékek között. Guo [79] és munkatársai ugyancsak ezt a közelítést használták az sp^3 és sp^2 hibridizációjú szénatomok arányának meghatározására a-C rétegekben.

2.4. Az alkalmazott vizsgálati módszerek

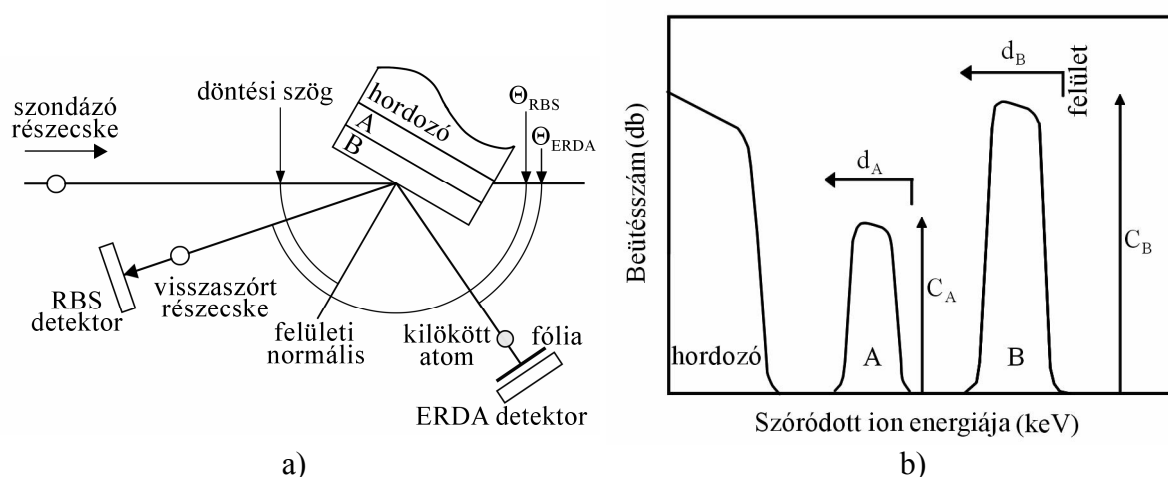
Mint láttuk amorf szénrétegek makroszkopikus tulajdonságait nagymértékben befolyásolja a rétegek hidrogéntartalma, illetve a bennük előforduló szén-szén kötések típusa. Ezért doktori munkám során a makroszkopikus tulajdonságok meghatározása mellett vizsgáltam a rétegek összetételét Rutherford-visszaszórásos spektrometriával. A rétegekben előforduló kötéstípusok felderítésére Raman, illetve infravörös abszorpciós spektroszkópiát használtam. A makroszkopikus tulajdonságok közül az optikai tulajdonságokat spektroszkópiai ellipszometriával határoztam meg, a keménységet pedig nano-keménységméréssel vizsgáltam. A következőkben – a már bemutatott ellipszometriától eltekintve – ezeket a módszereket mutatom be.

2.4.1. Összetétel vizsgálat

Különböző anyagok összetételének, illetve az összetétel mélységi változásának meghatározására régóta alkalmazott módszer a Rutherford-visszaszórásos spektrometria (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS). Az RBS mérések alapja, az, hogy ha valamely szilárdtest részecskékkal bombázunk, akkor azok egy része megközelíti a szilárdtestet alkotó atomok magját, és azokról visszaszóródik.

A szóródott részecske energiáját több folyamat határozza meg, ezek közül kettőt emelnék ki: magát a szóródást, illetve a részecske anyagban való haladása során elszenvedett energiaveszteségeit, fékeződését. A szórás során bekövetkező energiaveszteséget – a szóródás előtti energia és a szóródási szög mellett – a szóró atom tömege határozza meg. Visszaszórás csak a szóródó ionnál nagyobb tömegű részecskén történő szórás esetén lehetséges. A szóró atom tömegének növekedésével, a szóródó részecske egyre kisebb energiát veszít. A részecskék az anyagban való haladás során kölcsönhatnak a vizsgálandó anyag töltésrendszerével, és különböző szórási mechanizmusok által fékeződnek. Ez az energiaveszteség függ a részecske által az anyagban megtett út hosszától, azaz a szóró atom mintában elfoglalt helyétől, és a visszaszóródás előtt és után is fellép. A vizsgált mintát elhagyó visszaszórt részecskék energiája így egyaránt függ a szóró atom tömegétől és helyzetétől. A visszaszórt részecskék energiájának vizsgálata ennek megfelelően lehetőséget ad a mintát alkotó atomok tömegének és mélységbeli elhelyezkedésének meghatározására. A szóródott ionok számából pedig – a hatáskeresztmetszet ismeretében – a mintát alkotó atomok elhelyezkedése és rendszáma mellett azok koncentrációját is meghatározhatjuk.

Az RBS mérések során a mintát vákuumkamrában helyezik el, és jól meghatározott energiájú ionnyalábbal sugározzák be. Az RBS mérések során leggyakrabban héliumionokat alkalmaznak. Az ionok gyorsítása, energia szerinti különválogatása, azaz a monokromatikus energiájú nyaláb előállítása részecskegyorsítóban történik. A mintáról visszaszórt részecskéket, egy adott szóródási szögnél vizsgálják (8. a) ábra). A mérések során meghatározzák a visszaszórt ionok energiaspektrumát (8. b) ábra), azaz, hogy adott energiával hány darab részecske szóródott. A részecske számlálásra és az energia meghatározására általában félvezető detektorokat használnak. A spektrumon egy-egy csúcs magassága a szóró elem koncentrációjával arányos, míg a szélessége az adott elem mélységbeli helyzetétől függ. A csúcsok szóró elem szerinti beazonosítása a csúcsok nagyenergiás élének helyzete szerint történik. Egyetlen mérés esetén bizonytalansághoz vezet az, hogy ugyanakkora energiával rendelkezhet egy, a felülethez közeli könnyebb, illetve egy mélyebben fekvő nehezebb atomról visszaszórt ion. Ez a bizonytalanság megszüntethető két különböző paraméterrel, pl. a vizsgált minta két különböző döntési szögénél elvégzett méréssel.



8. ábra: a) az RBS és ERDA mérések elrendezése, és b) egy RBS mérés során meghatározott sematikus energiaspektrum.

Az analizáló ionnál könnyebb atomok vizsgálatára a rugalmasan meglökött atomok detektálását (Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA) alkalmazzuk. Ennek alapja az, hogy az analizáló ion a nálánál kisebb tömegű részecskéket meglöki, azok nagy sebességgel elhagyják a mintát, méghozzá $\Theta < 90^\circ$ szögben. Az ERDA detektor közvetlenül a kilökött atomokat vizsgálja, azok energia szerinti eloszlását méri. Ennek megvalósítására az ERDA detektort az előreszórás irányának megfelelően helyezik el, és az ugyancsak előreszórt analizáló ionokat egy fólia segítségével még a detektor előtt megállítják.

Mindkét mérési módszer tehát egy-egy energiaspektrumot biztosít, melynek kiértékelése számítógéppel történik. Ehhez először egy modell rétegrendszert készítenek, melyben megadják, hogy milyen típusú atomból, milyen mélységben hány darab van. Majd szimulálják az ezen a rétegrendszeren mérhető RBS, illetve ERDA spektrumokat, és összehasonlítják a mérési eredménnyel. A modell adatait úgy változtatják, hogy a szimulált energiaspektrum minél jobban megközelítse a mértet.

A mérésekből tehát egyrészt a mintát alkotó atomok kémiai minősége határozható meg, másrészt az elemek koncentrációja, illetve a réteg vastagsága. A rétegvastagságot a fékeződés miatt – amennyiben a rétegek atomsűrűségét nem ismerik – atom/cm^2 egységben határozzák meg. Így, ha valamely más módszerrel meghatározzuk a rétegek vastagságát cm egységekben, akkor kiszámíthatjuk a rétegek atomsűrűségét. Ha a koncentrációk figyelembe vételével meghatározzuk a réteg építő atomok látszólagos tömegét, akkor a réteg sűrűségét kaphatjuk meg g/cm^3 egységekben.

2.4.2. Szerkezetvizsgálati módszerek

A rétegalkotó atomok közti kötések felderítésére szénrétegek esetén két módszert alkalmaznak a legelterjedtebben. A szén-szén kötések felderítésére Raman-spektroszkópiát használnak, míg a szén-hidrogén kötések az infravörös abszorpciós spektroszkópiával vizsgálják. A következő két alfejezetben e két vizsgálati módszert mutatom be röviden.

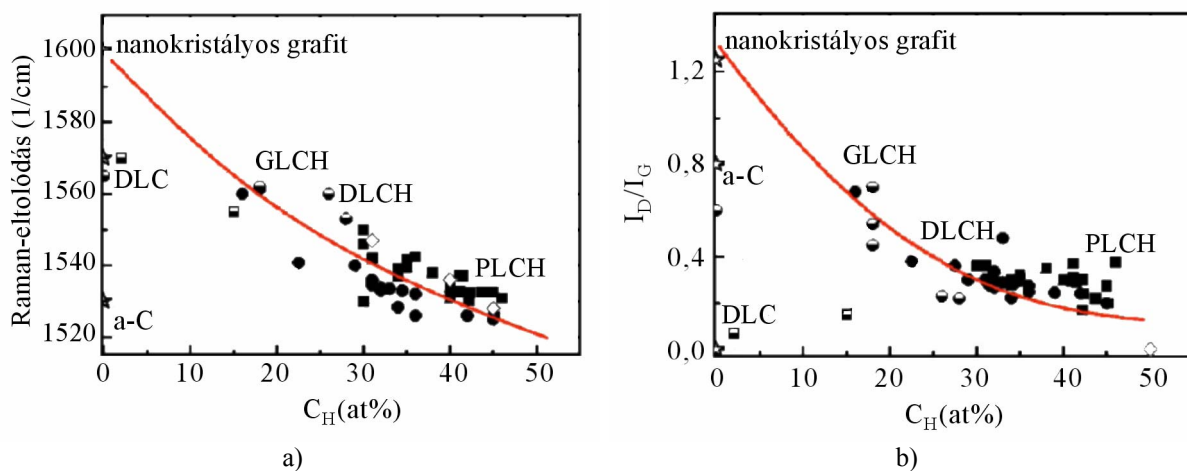
2.4.2.1. Raman-spektroszkópia

A szén-szén kötések legelterjedtebb, roncsolásmentes vizsgálati módszere a Raman-spektroszkópia. A módszer alapját a fotonok rugalmatlan szórása képezi, melyet felfedezője tiszteletére Raman-szórásnak neveznek. Raman 1928-ban figyelte meg, hogy ha valamely közegre adott frekvenciájú fényt bocsát, akkor a közegről szóródott fényben nemcsak az eredeti frekvenciájú fotonok jelennek meg (Rayleigh-szóródás), hanem kisebb (anti-stokesi vonalak) és nagyobb (stokesi folyamat) frekvenciájú komponensek is [81]. A jelenség oka kristályos anyagok esetén, hogy a szórás folyamatában a kristályrács rácsrezgései is részt vesznek. A folyamat első lépéseként a szóródó foton a közeg egy elektronját egy virtuális állapotba gerjeszti egy elektron-lyuk párt hozva létre. A virtuális állapotban lévő elektron kölcsönhat a szilárdtest valamely rácsrezgésével, szóródik. A szóródás kétféle módon mehet végbe. Egyik esetben a szóródás során a rácsrezgéshez tartozó fonon megsemmisül, miközben energiája és impulzusa a szóródott fotonenergiáját és impulzusát növeli (stokesi folyamat). A másik esetben fonon keletkezik a szóródott foton energiájának és impulzusának rovására (anti-

stokesi folyamat). A folyamat harmadik lépéseként az elektron-lyuk pár rekombinálódik, miközben kisugározza a szórt fotont. A három lépés egy időben történik meg [82]. Amorf anyagok Raman-szórási folyamataiban ugyancsak a szerkezet rezgései vesznek részt, csak ebben az esetben az egyes szerkezeti egységek lokalizált rezgései. Ily módon Raman-szóródás segítségével a kristályos és amorf anyagok (Raman-aktív) rezgései, illetve az azokat meghatározó kötésszerkezet vizsgálható.

A Raman-spektroszkópiában a közeget adott fotonenergiájú fénnel gerjesztik. A szóródott fényt monokromátorral bontják, és az egyes komponensek intenzitását mérik. Mivel a Raman-spektroszkópia azt vizsgálja, hogy a stokesi, illetve anti-stokesi vonalak mennyire vannak eltolódva a gerjesztő fényhez képest, ezért a Raman-spektrumokon a detektált intenzitásokat a vonalak eltolódásának függvényében szokás ábrázolni.

Az amorf szénrétegek Raman-spektrumát látható fényű gerjesztés esetén ($\lambda \sim 500$ nm) a mikrokristályos grafit Raman-spektrumában megfigyelhető sávok dominálják. Mikrokristályos grafit esetén a grafitnál 1582 1/cm -nél megfigyelhető G sáv mellett még egy D sávnak nevezett sáv is található 1350 1/cm -nél. Előbbi sáv a sp^2 hibridizációjú szén-szén atomok közötti kötések nyújtási rezgéséhez köthetők, míg az utóbbi sáv azon, sp^2 hibridizált szén atomok által alkotott, hattagú gyűrűk lélegző rezgésének eredménye, melyek szemcsehatáron helyezkednek el [82]. Amorf szénrétegek látható fényű gerjesztéssel felvett Raman-spektrumát általában egyetlen szélesebb sáv alkotja, melyet Gauss-görbék segítségével D és G sávokra bontanak [82]. A spektrum alakját, azaz a két sáv helyzetét, kiszélesedését, maximális intenzitásukat, illetve ezek hányadosát az sp^2 , illetve sp^3 hibridizált szénatomok aránya, az sp^2 hibridizált szénatomok klaszteresedése és a klaszteren belüli elrendeződése szabja meg. A szerkezet rendezettsége is hat a spektrumokra: minél rendezettebb a szerkezet, a spektrum sávjai annál keskenyebbek lesznek [82].



9. ábra: a) a G sáv helyzete és b) az I_D/I_G hányados értéke különböző szénrétegek 514 nm-es gerjesztő hullámhosszal felvett Raman-spektrumai esetén. A különböző szimbólumok különböző előállítási eljárásokkal készült rétegeket jelölnek [10].

Látható fényű gerjesztés esetén a két legjellemzőbb adat, amelyek segítségével már meghatározható a rétegek szerkezete, a G sáv helyzete és a két sáv intenzitásának hányadosa (I_D/I_G). A sok sp^3 hibridizációjú szénatomot tartalmazó DLC rétegek esetén a széles sáv szimmetrikus, a G sáv 1560-1580 $1/cm$ Raman-eltolódásnál található [10] és az I_D/I_G hányados értéke ~ 0 . Ahogy a rétegekben egyre több sp^2 hibridizációjú szénatom jelenik meg a hányados nő és a G sáv helyzete egyre kisebb hullámszámok felé tolódik (9. ábra). Ha a rétegekben nem csak az sp^2 hibridizált szénatomok száma, hanem a hidrogéntartalom is nő, akkor a G sáv ugyancsak kisebb hullámszámok felé tolódik el, miközben az I_D/I_G hányados növekszik [10]: GLCH rétegek esetén a G sáv ~ 1550 - 1570 $1/cm$ körül található, miközben az I_D/I_G hányados értéke $\sim 0,4$ - $0,6$ körül változik. Nagyobb hidrogéntartalmak esetén a rétegekben az sp^2 hibridizált szénatomok száma csökken, így bár a G sáv helyzete tovább tolódik a kisebb hullámszámok felé ($< \sim 1540$ $1/cm$), az I_D/I_G hányados is csökken ($\sim 0,2 < I_D/I_G < \sim 0,4$).

A D és G sáv diszperziót mutat, azaz Raman-eltolódásuk változik a gerjesztő fotonenergia függvényében. Bár a diszperzió mértéke függ az amorf szénréteg típusától, általánosságban elmondható, hogy a nagy fotonenergiájú gerjesztés esetén mindkét sáv nagyobb hullámszámoknál található [82], és a gerjesztő fény fotonenergiájának csökkentésével – azaz hullámhosszának növelésével – a sávok kisebb hullámszámok felé tolódnak el, miközben intenzitásuk is változik. Ennek megfelelően a doktori munkám során általam is használt infravörös gerjesztés esetén a D sáv ~ 1250 - 1380 $1/cm$ -nél található, a G sáv pedig ~ 1430 $1/cm$, illetve ~ 1570 - 1600 $1/cm$ körül elhelyezkedő komponensekből áll [82, 83]. Az infravörös gerjesztéssel felvett spektrumokon általában még egy sáv különíthető el ~ 1130 $1/cm$ -nél. Ezt sp^2 hibridizált szénatomok alkotta láncok rezgése okozza, és pozíciója nagyobb hullámszámok felé tolódik el, ha a láncok hossza csökken [82].

2.4.2.2. Infravörös spektroszkópia

A Raman-spektroszkópiát jól kiegészítő szerkezetvizsgálati módszer hidrogénezett amorf szénrétegek esetén az infravörös abszorpciós spektroszkópia. A szénrétegek infravörös spektroszkópiái vizsgálatának alapja, hogy a szén-szén és a szén-hidrogén kötések rezgési energiája az infravörös fotonok energiatartományában van. Így, ha a vizsgáló fény fotonenergiája egybeesik a kötés rezgési energiájával, továbbá a rezgés során változik a közeg dipólusmomentuma, akkor a közeg az infravörös fotont elnyeli. Az abszorbeált foton energiája, azaz a kötések rezgési energiája jellemző a kötést kialakító atomokra, illetve hibrid állapo-

tukra, így az infravörös abszorpciós spektrumok vizsgálatával ugyancsak a kötésszerkezet vizsgálható.

Az amorf szénrétegek infravörös abszorpciós spektrumában általában egy kiszélesedett abszorpciós sáv figyelhető meg. Ennek hátterében az áll, hogy mivel a szerkezet amorf a benne előforduló szénhidrogén-alegységekre jellemző abszorpciós sávok kiszélesednek és átfednek. A széles sávot alkotó eltérő kötésekhez tartozó abszorpciós struktúrák beazonosítása általában a szénhidrogén-molekulák abszorpciós spektrumai alapján történik. A szén-hidrogén kötések nyújtó rezgési módusaihoz tartozó abszorpciós sáv a 2800-3300 1/cm hullámszám tartományban található, míg a deformációs rezgések okozta abszorpciós sávok 2000 1/cm alatt figyelhetők meg [2]. Ez utóbbi tartományban találhatók a szén-szén kötések nyújtó és deformációs rezgéseikhez tartozó elnyelési sávok. A szén-hidrogén kötések nyújtó rezgéseinek tartománya tovább bontható a szénatomok különböző hibrid állapotai alapján (III. táblázat).

hullámszám (1/cm)	szénatom hibridizált állapota	szerkezeti egység
3300	sp ¹	
3085	sp ²	CH ₂
3035	sp ²	CH
2990-3000	sp ²	CH
2975	sp ²	CH ₂
2955	sp ³	CH ₃
2920	sp ³	CH ₂
2920	sp ³	CH
2885	sp ³	CH ₃
2855	sp ³	CH ₂

III. táblázat: Az a-C:H rétegek infravörös abszorpciós sávjának felbontása során használt, a különböző szén-hidrogén kötések nyújtó rezgéseikhez tartozó abszorpciós sávok hullámszáma.

Az infravörös spektroszkópiában a spektrumokon általában a vizsgált minta transzmissziója (T), illetve az abszorbanciája (A) szerepel az infravörös foton hullámszámának függvényében. A transzmisszió a minta után (I) és előtt (I_0) mért intenzitás hányadosa:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (17)$$

A transzmisszióból az abszorbancia a következőképpen számolható:

$$A = -\ln T, \quad (18)$$

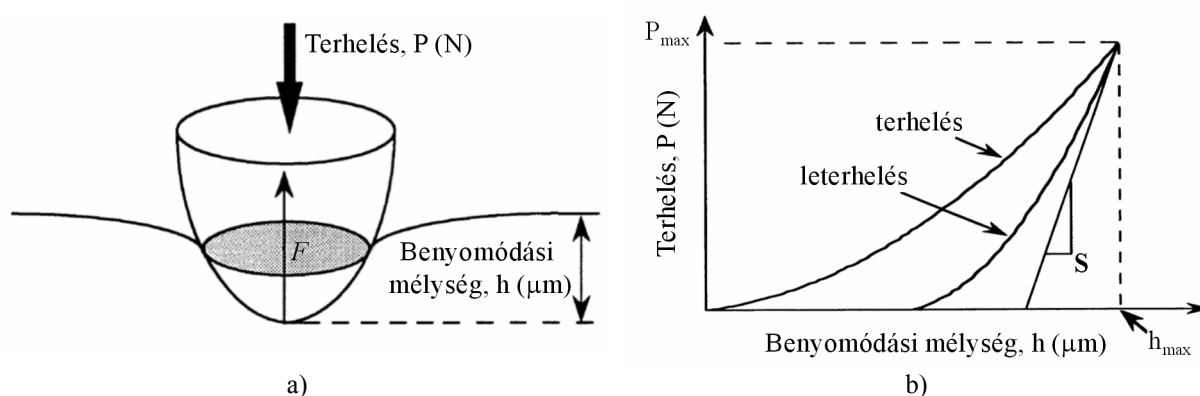
Ha feltételezzük, hogy intenzitásveszteség csak a minta abszorpciója miatt lép fel, azaz eltekintünk a reflexiós és szórási veszteségektől, akkor az abszorbancia közvetlen kapcsolatba hozható a minta vastagságának és abszorpciós együtthatójának szorzatával:

$$A = \alpha d, \quad (19)$$

Az αd szorzat tényleges meghatározásához természetesen a reflexiós veszteségeket is figyelembe kell venni.

2.4.3. Keménységmérés

A rétegek mikroszkopikus tulajdonságai, összetételük és szerkezetük határozza meg makroszkopikus tulajdonságaikat, mint például az alapvető mechanikai tulajdonságaikat, a keménységüket és Young modulusukat. A vékonyrétegek keménységét a hagyományos keménységmérés elve alapján lehet meghatározni. A hagyományos keménységmérés során egy meghatározott alakú és anyagú mérőfejet adott erővel a vizsgált anyagba nyomnak, majd a visszamaradt nyomot vizsgálják. A keménységet a terhelő erő, és az érintkezési felület hányadosaként definiálják. A különböző alakú mérőfejekkel végrehajtott mérések eredménye eltérő keménységi skálákat definiálnak, így ezek egymás közt nehezen hasonlíthatók össze.



10. ábra: a) terhelés során lejátszódó folyamatok és b) a terhelés a benyomódás függvényében [84].

Vékonyrétegek keménységének meghatározásakor emellett még arra is figyelni kell, hogy a réteg és ne a hordozó keménységét mérjük. Azaz a benyomás során olyan erőket kell alkalmazni, amelyek révén a legnagyobb terhelés mellett sem lesz a mérőfej benyomódási mélysége nagyobb, mint a réteg vastagsága. Amennyiben lehetséges, a benyomódás maximális értékét a rétegvastagság töredékének célszerű választani. Ezért vékonyrétegek mérését speciális mérőfejekkel és speciális keménységmérőkkel végzik, melyeket nano-keménységmérőknek neveznek. A makroszkopikus keménységméréstől nemcsak a vizsgált mérettartományokban tér el a módszer, hanem, alapvetően különbözik abban is, ahogy a maradandó alakváltozás területét méri.

Nano-keménységmérés során, az Oliver Pharr módszernek megfelelően [84-86], az alkalmazott terhelő erőt mérik a benyomódási mélység függvényében, mind terheléskor mind leterheléskor (10. ábra). A legegyszerűbb esetben a terhelő erőt emelik állandó sebességgel egy előre definiált értékig, majd ugyancsak állandó sebességgel csökkentik a kifejtett erőt, azaz a mérőfejet elemelik a mintától. A minta keménységének meghatározásához szükséges területet az érintkezési felület terhelési irányra merőleges vetületével (F) adják meg (10. ábra). F meghatározása P_{max} maximális terhelés, és a leterhelési görbe kezdeti szakaszának S meredeksége

segítségével történik. F ismeretében a minta keménysége és effektív Young modulusa a következő formulákból számolható:

$$H = \frac{P_{\max}}{F} \quad (20)$$

$$E_{\text{eff}} = \frac{1}{\gamma} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{F}} \quad (21)$$

Itt γ a mérőfej geometriájától függő konstans. Az effektív Young modulus még magában hordja a mérőfej rugalmas tulajdonságait is, így különböző mérőfejjel meghatározott effektív Young modulus értékek nem összehasonlíthatók, viszont ugyanazzal a mérőfejjel vizsgált minták minősítésére jól használhatók.

3. Célkitűzés

Doktori munkám célja volt hidrogénmentes és hidrogénezett amorf szénrétegek előállítása impulzuslézeres rétegépítéssel.

Ezt a célt egyrészt szén céltárgyak és különböző hidrogéntartalmú háttérgázok alkalmazásával kívántam elérni. Vizsgálni kívántam az alkalmazott háttérgáz nyomásának hatását a kialakuló rétegek kémiai összetételére, kötés szerkezetére, optikai és mechanikai tulajdonságaira. Szándékomban állt meghatározni, hogy a szénhidrogéngáz kémiai összetételének változása miként befolyásolja a rétegek kötésszerkezetét és optikai tulajdonságait. A kísérleti eredmények segítségével meg kívántam határozni a rétegépülés azon legfontosabb részfolyamatait, amelyek a rétegek tulajdonságait befolyásolják.

Hidrogénezett amorf szénrétegeket másrészt polimer céltárgyak felhasználásával kívántam előállítani. Céлом volt annak vizsgálata, hogy a lézer hullám- és impulzushosszának változása miként befolyásolja a kialakult rétegek összetételét, sűrűségét és optikai tulajdonságait. A kísérleti eredmények alapján a tapasztalt változások magyarázatát kívántam adni.

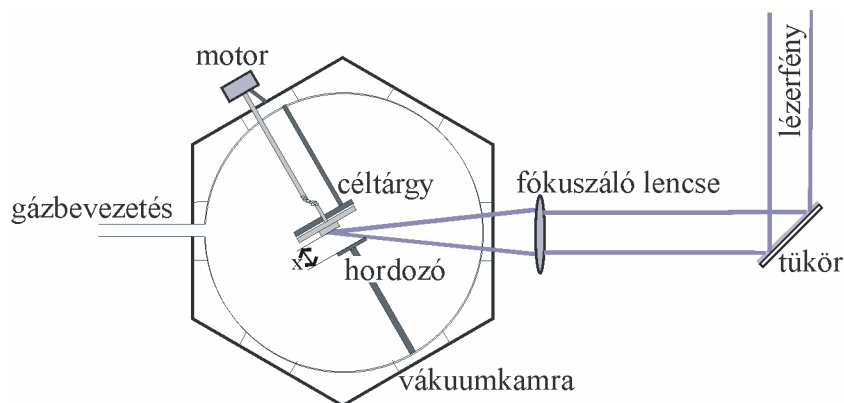
Ezekén felül céлом volt annak demonstrálása, hogy a rendelkezésünkre álló spektroszkópai ellipszométer 1,25 - 5 eV fotonenergia-tartományában a rétegek optikai tulajdonságainak segítségével található olyan paraméter, amely a rétegek kvalitatív jellemezését teszi lehetővé.

4. Mintaelőállítás és kísérleti módszerek

4.1. Mintaelőállítás

A minták elkészítéséhez háromféle lézer fényét használtam: ns-os tartományban működő KrF és ArF excimerlézereket, illetve a ps-os tartományban működő hibrid, KrF excimer- és festéklézert. Az adott mintasorozat elkészítéséhez használt lézer paramétereit, az alkalmazott impulzusszámot, az ismétlési frekvenciát, az alkalmazott céltárgyakat és háttérgázt az egyes mintasorozatokat bemutató fejezetek elején ismertetem, mivel ezek szerves részeit képezik az eredményeknek. Ebben a fejezetben a kísérleteknek csak a közös paramétereit foglalom össze.

A lézer fényét mindhárom lézer esetén egy dielektrikum tükör segítségével tereltük a vákuumkamra irányába. A lézer fényét a céltárgy felszínére egy 25 cm fókusz távolságú kvarclencse fókuszálta. A céltárgyat minden esetben egy forgatható céltárgytartóra rögzítettem, mely a hatszög alakú kamra egyik ablakán volt rögzítve (11. ábra) és egy motor segítségével forgattuk. A motor a kamrán kívül helyezkedett el, a céltárgytartó rögzítésére használt ablak külső falán. A kamrába csak a motor vákuumra lezárt tengelye nyúlt be. A tengelyt és a céltárgytartót egy rugó kötötte össze. A céltárgytartóval szemben helyezkedett el a hordozótartó. A hordozó és a céltárgy távolsága minden esetben $x = 25$ mm volt.



11. ábra: A minták előállítása során alkalmazott elrendezés.

A kísérleteket vákuumban, illetve metán- és hidrogénatmoszférában végeztem. A vákuumot egy rotációs és egy turbomolekuláris szivattyú hozta létre. A kamra és a szivattyúk elkülönítését egy pillangószelep biztosította. A gázkörnyezetben végzett kísérletek esetén – a vákuum előállítása után – az alkalmazott háttérgázt egy tűszelepen keresztül vezettem a kamrába. A kísérletekhez szükséges nyomást a tűszelep megnyitásával, illetve a pillangószelep zárásával állítottam elő. A nyomást az alacsony nyomások esetén egy hidegkatódos vákuummérővel mértük, míg a nagyobb nyomástartományokban egy Pirani-féle vákuummérőt használtunk.

A céltárgyra jutó impulzusok energiáját az excimerlézerek és a femtoszekundumos hibrid lézer esetén eltérő módon határoztuk meg. Az excimerlézerek esetén a minták készítése közben a lézer fényének egy részét egy kvarclemmez segítségével egy energiamérő detektorra (LaserProbe) csatoltuk ki. Így ugyan kismértékben gyengítettük a lézer fényét, de a kamrába jutó energiával arányos energiaértékeket tudtunk detektálni. Az arányosság meghatározására a céltárgyat és a gázbevezetést tartó lapot a kamráról eltávolítottam és egy másik hiteles energiamérővel (Gentec) meghatároztam a lencsén és a kamra ablakán áthaladó lézerfény teljes energiáját. A két energiaérték alapján készült hitelesítés segítségével, a minták készítése közben mért referencia energia mérésével figyelemmel kísértem a céltárgyra jutó impulzusok energiáját.

A hibrid, KrF excimer- és festéklézer fényének használatakor nem volt lehetőségem rétegépítés közben az energia monitorozására. Ezekben az esetekben minden minta elkészítése előtt és után megmértem a teljes nyaláb és a magimpulzus kitakarásával az erősített spontán emisszió energiáját a kamra és a fókuszáló lencse előtt egy Gentec energiamérővel. Az impulzusok energiáját a két energiaérték különbségeként határoztam meg. Ahhoz, hogy meghatározzam a céltárgyra ténylegesen jutó energia értékét megmértem a fókuszáló lencse és a vákuumot lezáró kvarclap transzmisszióját az excimerlézereknél bemutatott módszer segítségével.

Az energiasűrűséget a fókuszált nyaláb területének ismeretében határoztam meg. A foltok méreteit a céltárgyon 10 lövéssel létrehozott lyukak méretei alapján határoztam meg. Az ablált lyukakról kalibrált mikroszkópos képet készítettem, melyeket az Image Pro képelemző program segítségével analizáltam. A terület meghatározás becsült hibája ~10% volt.

4.2. Mintavizsgálati módszerek

A különböző mintasorozatokhoz tartozó rétegeket különböző módszerekkel vizsgáltam. Azt, hogy adott minták esetén milyen analízist hajtottam végre az egyes kísérletsorozatokat bemutató fejezetek elején foglalom össze.

4.2.1. Rutherford-visszaszórásos spektrometria, rugalmasan meglökött magok detektálása

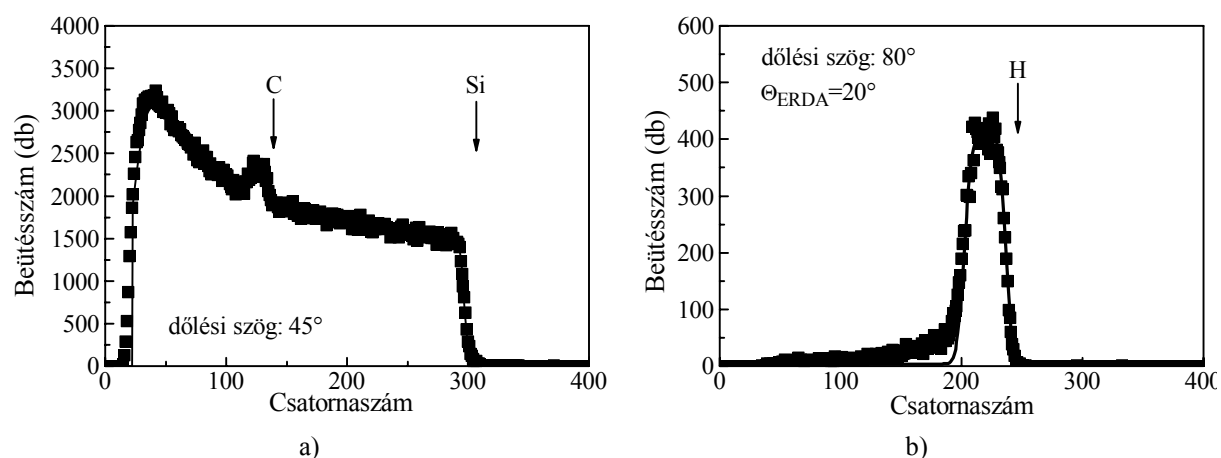
Az RBS és az ERDA mérések a KFKI Részecske és Magfizikai Kutatóintézetben történtek. A mérésekhez az intézet 5 MeV Van de Graaff gyorsítójában előállított 1620 keV-os $^4\text{He}^+$ ionokból álló nyalábot használtuk. Az energiát úgy választottuk meg, hogy a rétegek hidrogéntartalmát a lehető legnagyobb mélységfeloldással tudjuk meghatározni. A nyalábot négy-

szegmenses rések segítségével $0,3 \cdot 1 \text{ mm}^2$ -re kollimáltuk, a nyaláb divergenciája kevesebb volt, mint $0,04^\circ$. A nyaláb akadálytalan terjedését az $1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ nyomás tette lehetővé. Az RBS mérések Cornell geometriában történtek, azaz a szóródási sík a minta tengelyét is tartalmazta, az ERDA mérésekkel a detektor IBM geometriában volt elhelyezve (más szavakkal a szóródási sík merőleges volt a minta döntési tengelyére). A mérésekhez ORTEC felületi záróréteges detektorokat alkalmaztunk. Az ERDA mérésekhez, az előre szóródott $^4\text{He}^+$ ionok megállítására a detektor előtt egy $6 \mu\text{m}$ vastagságú Mylar fóliát helyeztünk el.

A minták a vákuumkamrában egy kéttengelyű goniométeren helyezkedtek el, amely lehetővé tette a minta döntését, illetve a minta forgatását a nyaláb körül. A mérések elején ellenőriztük a mérési geometriát. A nagy döntési szögű méréseknél lényeges, hogy a minta felszíne tartalmazza a döntési tengelyt. Ekkor döntéskor a nyaláb a mintán ugyan kiszélesedik, de mindig a minta ugyanazon pontjára esik. Ha a beállítás rossz, akkor a mintán a nyaláb "sétál", és a különböző geometriáknál a minta más és más pontján mérünk. Másrészt a detektorok energia kalibrációját határoztuk meg. Ehhez az RBS detektor esetén arany, szilícium és szén kalibrációs mintákról, az ERDA detektor esetén pedig szenet és hidrogént tartalmazó mintáról három eltérő reakció szögénél vettünk fel spektrumokat.

A mérések dózist egy transzmissziós Faraday-kalitkás árammérő és áramintegrátor segítségével határoztuk meg [87]. Az ionáram $5\text{--}10 \text{ nA}$ volt, a mérés háttérárama 1% körül változott. Minden mérés esetén a mintát összesen $4 \mu\text{C}$ dózis érte.

A mérések során három spektrumot rögzítettünk minden minta esetén, két RBS és egy ERDA spektrumot. A 12. ábrán egy tipikus a-C:H rétegen mért RBS és ERDA spektrum látható.

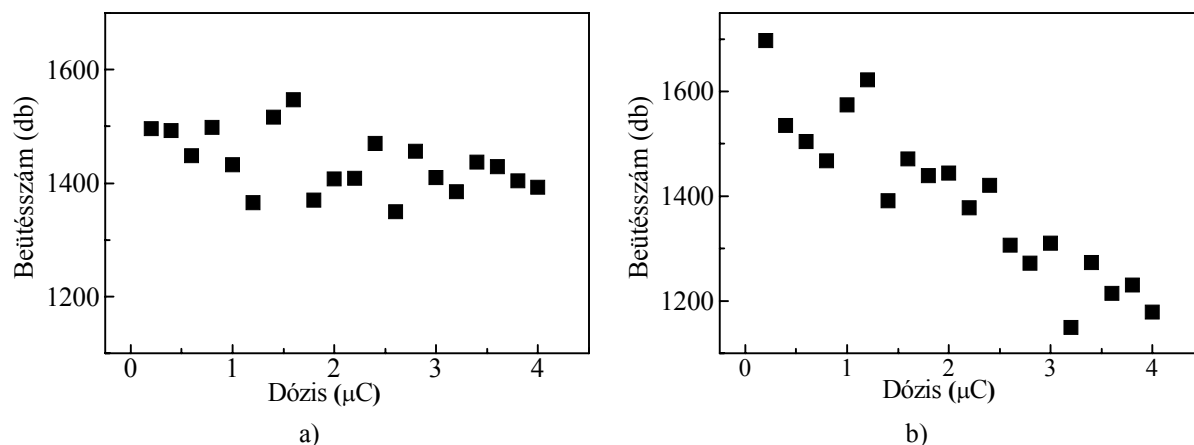


12. ábra: Egy tipikus a-C:H rétegen mért (●) és szimulált (—) a) RBS és b) ERDA spektruma.

Az ERDA spektrumok mérése szimultán történt az egyik RBS spektrum rögzítésével. Ekkor a minta döntési, meglökési (ERDA) és visszaszóródási (RBS) szöge rendre 80° , 20° és

165° volt. A nyaláb a mintákból a hidrogént képes kiűzni, azaz mérés során a rétegek hidrogéntartalma változhat, amire a kiértékelés során tekintettel kell lenni. Ezért a méréseket hidrogénszökés vizsgálatával kezdtük. Ehhez a 4 μC -os dózist 20 darab egyenként 0,2 μC -os mérésre bontottuk. Az így kapott kis dózisú spektrumokat összegezve jutottunk a 4 μC -os spektrumhoz. A párhuzamosan végzett ERDA és RBS mérések után minden mintán még egy RBS mérést hajtottunk végre. Ekkor a döntési és a visszaszórási szög 45° és 165° volt.

Az RBS és ERDA spektrumok kiértékelését dr. Szilágyi Edit, a KFKI-RMKI főmunkatársa végezte el az RBX program segítségével [88]. Az eredmények kiértékelését a hidrogénszökés vizsgálatával kezdtük, annak megállapítására, hogy kell-e korrekciót alkalmaznunk. Ehhez az ERDA spektrum integrált beütésszámát ábrázoltuk a mérődózis kumulatív értékének függvényében, ahogy az a 13. ábrán látható. A hidrogénszökés figyelembevételéhez a részbeütésszámok összegzéseként kapott teljes beütésszámot hasonlítottuk össze az első beütésszám 20-szorosával. A hidrogénszökést akkor vettünk figyelembe, ha a beütésszámban megfigyelhető csökkenés meghaladta a kis dózisú mérések statisztikus hibáját. Ekkor a mérés megváltoztatja a hidrogéntartalmat, ezért ezt a hatást a mérési eredmények kiértékelésekor figyelembe vettük.

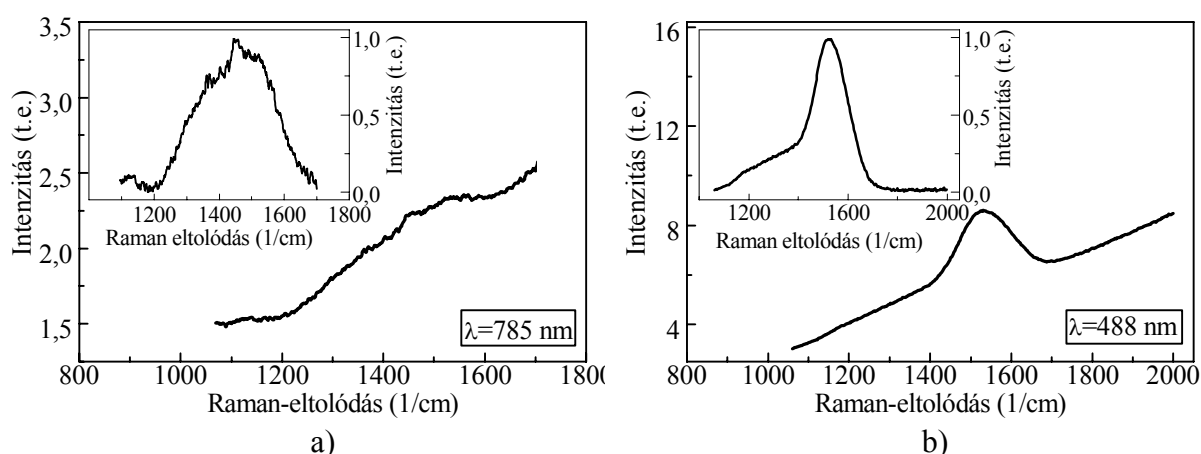


13. ábra: A hidrogénszökés vizsgálata a) hidrogénszökést nem mutató és b) jelentős hidrogénszökést mutató minta esetén.

Az ERD hatáskeresztmetszetének leírása a [89]-es hivatkozásban található hatáskeresztmetszettel történt; ez az RBX programban megtalálható. A kiértékeléskor a Mylar fólia hatását az irodalomban leírtak szerint vettük figyelembe [90]. A mintákat mérés közben nem forgattuk, ezért az energiaspektrum szilíciumhordozó részén néha részleges csatornázódás volt megfigyelhető. Ez azonban a szén-, illetve hidrogénkoncentráció meghatározását nem befolyásolta.

4.2.2. Raman-spektroszkópia

A Raman-spektroszkópiai mérések a Magyar Tudományos Akadémia Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetében található Leica DM/LM mikroszkóppal kiegészített Renishaw Raman-készülékkel történtek. A készülékben a gerjesztő fényforrás egyrészt egy argonion lézer (488 nm, 1 W), illetve egy félvezető lézer (785 nm, 27 mW). A lézer fényét a mintára a mikroszkóp objektívjének segítségével fókuszálják, a gerjesztő fény mintára merőlegesen esik. A mintát a lézerek névleges teljesítményének 15-20 %-a éri, ami – a minták roncsolódásának elkerülésére – tovább gyengíthető szűrkeszűrők segítségével. A készülék a visszaszórt fényt detektálja, amit a mikroszkóp objektívje gyűjt be, a teljes detektálási térszöget az objektív numerikus apertúrája határozza meg. A Rayleigh-szórás és a gerjesztő fény szűrése holografikus sávszűrő segítségével, a fény bontása egy rácsos monokromátorral, a fény detektálása CCD detektorral történik. A spektrométer felbontása a 488 nm-es gerjesztés esetén 2 $1/\text{cm}$, 785 nm-esnél 1 $1/\text{cm}$.



14. ábra: Egy tipikus DLC réteg a) 785 nm-es és b) 488 nm-es gerjesztés mellett felvett Raman-spektruma feldolgozás előtt. A beszűrt kis méretű ábrák ugyanazon spektrumokat mutatják feldolgozás után.

Méréseimhez általában a 100-szoros nagyítású objektívet használtam. A nagy, 1 körüli numerikus apertúra lehetővé tette, hogy a gerjesztő fény irányára közel merőlegesen kilépő szórt fény is detektálásra kerüljön. A mért spektrumokon általában lumineszcencia sávok voltak megfigyelhetőek. Így a kiértékelés első lépéseként minden esetben a lumineszcenciából származó alapvonalat le kellett vonni. A 14. ábrán egy tipikus DLC réteg mért és feldolgozott Raman-spektrumát láthatjuk. A feldolgozott Raman-spektrumokat minden esetben D és G sávokra bontottam Gauss-görbék segítségével. Az egyes mintasorozatok feldolgozott Raman-spektrumait, illetve a D és G sávokra történő bontás eredményeit az egyes mintasorozatok bemutató fejezeteknél ismertetem.

4.2.3. Infravörös spektroszkópia

Az infravörös spektroszkópiai mérések egyrészt a Szegedi Tudomány Egyetem Fizikai Kémiai Tanszékén található BIO-RAD Fourier-transzformációs spektroszkóppal másrészt az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetében található Bruker IFS-28 Fourier-transzformációs spektrométeren történtek. A spektrumokat a 2700-3300 $1/\text{cm}$ tartományban rögzítettem. A hullámszám meghatározás pontossága 2 $1/\text{cm}$ volt.

4.2.4. Nano-keménységmérés

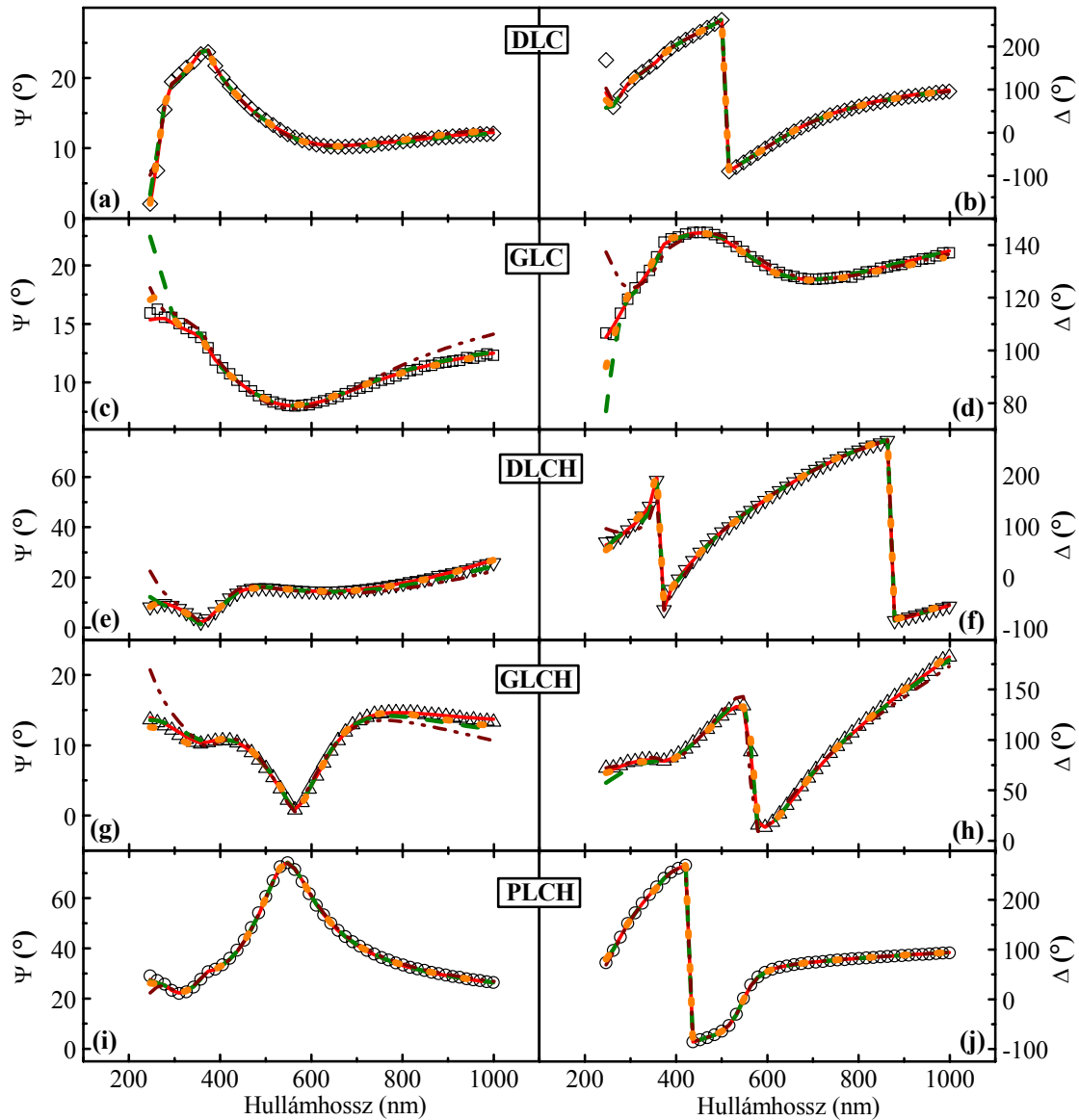
A rétegek keménységét az ELTE Általános Fizikai Tanszékén található UMIS, CSIRO típusú nano-keménységmérővel határoztuk meg. A készülékben egy Berkovich-típusú mérőfej van. A fej egy háromoldalú piramis, melynek lapjai e geometriából adódóan biztosan egy pontban metszik egymást. A lapok az alaplaphoz állított merőlegeshez 65,3 fokos szögben hajlanak. A fej maximálisan 1 mN-os erővel nyomódott a mintákba, és az erő nagysága 0,05 mN-os lépésekben növekedett, illetve csökkent. A benyomódási mélység terhelés görbék minden mintán 10 különböző pontban lettek felvéve.

4.2.5. Ellipszometria

Az ellipszometriai vizsgálatokhoz a Szegedi Tudomány Egyetem, Optikai és Kvantum-elektronikai Tanszékén található Woollam M2000-F típusú, forgó kompenzátoros spektroszkópiai ellipszométert használtam. Az optikai elemek a készülék két karjában találhatóak, a karok mozgatása a beesési szög beállításakor egy mikrométer csavar segítségével történik. A beesési szög 45° és 90° között változtatható. Az ellipszométer bal oldali karjában található a fényforrás, amely egy 75W-os xenon lámpa. Ugyanebben a karban található egy a fényt párhuzamosító lencse, amely segítségével a nyaláb széttartása kevesebb, mint $0,3^\circ$ lesz. A mintára eső mérőfolt nagysága 2 mm-szer 2-5 mm között változik a beesési szög változtatása során. Ugyancsak ebben a karban helyezkedik el a polarizátor és a kompenzátor. Mindkét polarizáló optikai elemet léptetőmotor segítségével vezéreljük. A másik karban található az ugyancsak léptetőmotorral vezérelt analizátor. A két polarizátor Glan-Thomson-féle prizma, míg a kompenzátor egy összetett, pszeudo-akromatikus kompenzátor. Az analizátor után egy négy részre osztott szilíciumdióda található, melynek és az ugyancsak ebben a karban található írisznek a segítségével történik a minta dőlésszögének pontos beállítása. A fényt egy nyalábosztó csatolja ki egy optikai szálba, melyen keresztül a készüléktől távolabb lévő detektor egységhez kerül a fény. Itt a fény hullámhossz szerinti bontását egy optikai rács végzi, a bontott spektrum egy Si CCD detektorra kerül. A detektor a fény intenzitását rögzíti. A készülékkel 245-től

1000nm-ig vehető fel az ellipszometriai spektrum 470 hullámhosszon. A CCD egységen a jel rögzítése minden hullámhosszon egyszerre történik, így a mérés rendkívül gyors. A digitalizált jelekből a két ellipszometriai szög meghatározása számítógépes feldolgozás segítségével történik. Az adatok kiértékelése, a modellek felépítése ugyancsak számítógéppel, egy a készülékhez tartozó szoftverrel történik.

Minden mintasorozat esetén először a hordozó, majd a réteggel bevont minták ellipszometriai szögeit mértem meg. A 15. ábrán a 2.1.2.1. fejezetben bemutatott csoportosításnak megfelelően elnevezett, öt tipikus amorf szénrétegen 65° -os beesési szög mellett felvett ellipszometriai spektrum látható. Az ellipszometriai adatokat több beesési szög mellett (65° , 70° , 75° , 80°) rögzítettem, amelyeket a szilíciumhordozó optikai tulajdonságai alapján választottam meg, melynek Brewster szöge $\sim 75^\circ$. A spektrumok kiértékeléséhez először a hordozó tulajdonságait vizsgáltam meg. A szilícium egyike azon anyagoknak, melyet sokat tanulmányoztak ellipszometriával, ebből következően törésmutatóját, abszorpcióját jól ismerik. Az általam hordozóként használt szilícium szeletek törésmutató és extinkciós együttható értékei egyeztek az ellipszométer kezelőprogramjában található irodalmi adatokkal. Így a későbbiekben ezeket használtam. A hordozókon minden esetben találtam egy pár nm-es natív SiO_2 réteget. Ennek jelenlétét a réteggel bevont hordozók esetén már nem sikerült kimutatni, így a rétegek modellezésénél ezeket nem vettem figyelembe. Minden minta esetén egy négyfázisú rétegrendszer használtam a rétegrendszer leírására. Ebben a hordozó felett egy a-C, illetve a-C:H réteg volt található, amelyet a környező levegőtől a felülethez tartozó érdekes rétegelem választott el. A hordozó optikai tulajdonságait a fent elmondottak alapján az ellipszométer programjához tartozó program adatbázisában található adatsorral írtam le. A felületi érdekséget az effektív közeg közelítéssel határoztam meg, a levegő és az a-C vagy a-C:H réteg 50%-os keverékeként. A rétegek diszperzióját többféle modell alapján is megadtam. Ezek a következők voltak: Cauchy-modell, Gauss-oszcillátor, Tauc–Lorentz-modell, Forouhi–Bloomer-modell. A Tauc–Lorentz-oszcillátor és a Gauss-oszcillátor esetén a σ - σ^* átmenetek törésmutatóra gyakorolt hatásának figyelembe vételére egy 13 eV-nál elhelyezkedő nullaszélességű oszcillátor amplitúdóját is illesztettem. A 15. ábrán ezen modellekkel végrehajtott illesztések eredményeit is bemutatom. Jól látható, hogy míg a Tauc–Lorentz- és a Forouhi–Bloomer-modell szinte tökéletesen le tudta írni a mért adatokat, addig a Gauss-oszcillátor segítségével generált ellipszometriai szögek már kismértékben, a Cauchy-moddal generált adatok nagyobb mértékben eltérnek mért adatoktól. A különböző mintasorozatok esetén használt modellek típusát, az illesztés eredményét és pontosságát jellemző MSE-értéket az egyes mintasorozatok bemutató fejezetben foglalom össze.



15. ábra: Öt igen eltérő, tipikus amorf szénrétegen, 65° beesési szög mellett mért ellipszogrammok (üres szimbólumok). Az a) és b) ábrán gyémántszerű, a c) és d) ábrán grafitszerű, az e) és f) ábrán hidrogénezett gyémántszerű, a g) és h) ábrán hidrogénezett grafitszerű, míg az i) és j) ábrán polimerszerű rétegen mért adatok láthatók. Az adatok jobb láthatósága érdekében minden 10. adatot tüntettem csak fel. Az ábrán szerepel a mért adatok illesztése során Tauc–Lorentz-oszcillátor (folytonos piros vonal), Forouhi–Bloomer-modell (pontosított narancssárga vonal), Gauss-modell (szaggatott zöld vonal) és Cauchy-modell (szaggatott pontosított bordó vonal) segítségével generált Ψ és Δ adatsor is.

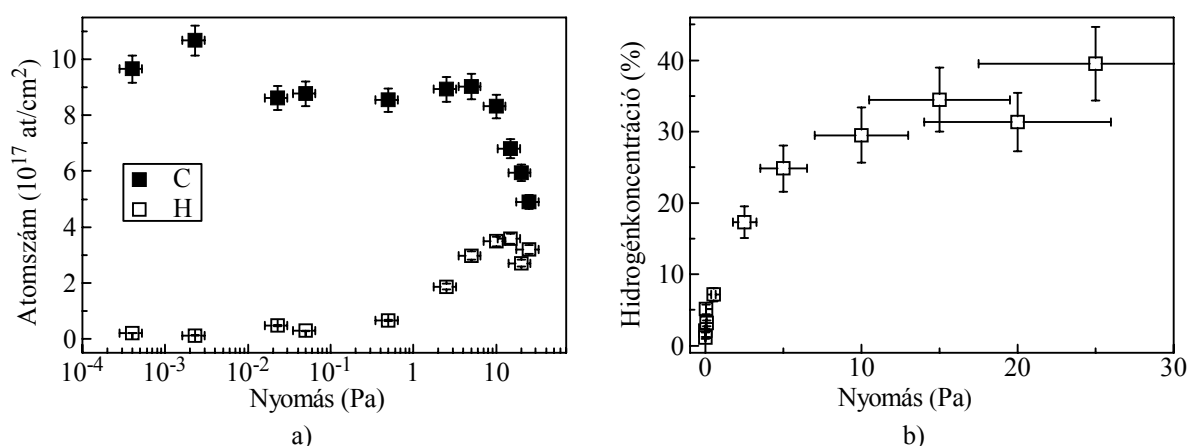
Ezek mellett a rétegeket Lee [78] munkája alapján sp^2 és sp^3 hibridizált tartományok keverékeként is modelleztem. Ehhez az effektív közeg közelítést alkalmaztam, melynek segítségével általam mért üvegszerű szén lemez optikai tulajdonságait, irodalomból ismert gyémánt [5] adatait és levegőt kevertem. Az ezzel a modellel generált adatok általában kevésbé pontosan illeszkedtek, mint mikor az optikai tulajdonságokat a fenti függvényekkel írtam le. Az egyes mintasorok esetén nyert eredményeket, a mintasorokat bemutató fejezetekben mutatom be.

5. Eredmények

5.1. Növekvő nyomású hidrogénatmoszférában előállított rétegek vizsgálata

Doktori munkám első feladata hidrogénezett szénrétegek előállítása volt reaktív PLD segítségével. Ehhez hidrogéngáz jelenlétében, ArF excimerlézer használatával, nagy tisztaságú grafit céltárgyból állítottam elő a-C, illetve a-C:H rétegeket. A kísérletek során az abláló lézernyomás mérete 1,2 mm² volt, az átlagos energiasűrűség 4,7 J/cm², a rétegek 3000 impulzussal készültek. A kamrában a nyomás a háttérgáz bevezetése előtt $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ Pa volt. A hidrogéngáz nyomását 0,0023 Pa-tól 25 Pa-ig növeltem. Vizsgáltam a rétegek összetételét, kötési szerkezetét, optikai tulajdonságait, és keménységét. Mindezek a tulajdonságok a nyomás növelésével szisztematikusan változtak. Ezt a változást mutatom be a következőkben.

A rétegek RBS és ERDA mérések alapján meghatározott összetétele a hidrogéngáz nyomásának változtatásával a 16. a) ábrán látható.

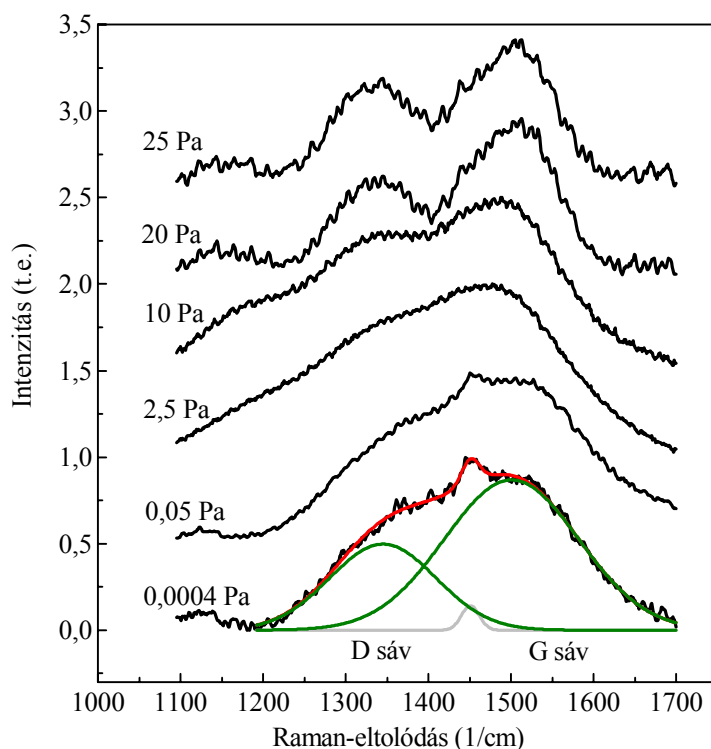


16. ábra: a) a rétegek összetételének és b) hidrogénkoncentrációjának változása a rétegépítéshez használt hidrogéngáz nyomásának függvényében.

Minden minta két elemből épül fel, szénből is hidrogénből. A rétegalkotó szénatomok száma a kis nyomások esetén, ~ 10 Pa alatt egy konstans érték 10^{18} at/cm² körül változik. A 10 Pa felett leválasztott rétegeket tekintve a rétegekbe beépült szénatomok száma hirtelen visszaesik a nyomás növelésével. A rétegekbe kis nyomásokon ($p < 1$ Pa) kevés (~ 0) hidrogénatom épül be. A nyomás növelésével, ~ 1 Pa nyomás felett a hidrogénatomok száma növekszik, míg ~ 15 Pa felett a rétegekbe beépült hidrogénatomok száma kissé csökken. Az adatok segítségével kiszámolható a rétegeket alkotó elemek koncentrációja. A rétegek hidrogénkoncentrációját a 16. b) ábrán mutatom be. Jól látható, hogy a hidrogéngáz nyomásának növekedésével a rétegekben a hidrogénkoncentráció a nyomással folyamatosan nő, a nagy nyomások esetén ($p > \sim 10$ Pa) pedig telítést mutat. Bár a rétegekben található hidrogén mennyi-

sége ~ 15 Pa felett kismértékben csökken, a hidrogénkoncentráció telítődése mégis azt mutatja, hogy a rétegekbe ezeken a nyomásokon is hatékonyan épül be a hidrogén.

A rétegek kötősszerkezetének jellemzésére a minták Raman-spektrumait 785 nm-es gerjesztés mellett vettem fel. A rétegek normált Raman-spektrumainak változását a hidrogénatmoszféra nyomásának növekedésével a 17. ábrán mutatom be.



17. ábra: A különböző hidrogénnyomás mellett készült rétegek 785 nm-es gerjesztés mellett felvett Raman-spektrumai (—). A láthatóság miatt a spektrumok egymáshoz képest el vannak tolva. Az ábrán a legkisebb nyomás mellett készült réteg Raman-spektrumának D, illetve G sávra történő felbontását (—), az 1450 1/cm-es Raman-eltolódásnál megfigyelhető keskeny sávot (—), illetve a három görbe eredőjét (—) is feltüntettem.

A spektrumok az alkalmazott nyomás növekedésével jelentősen változnak. Kis nyomású hidrogénben készített rétegek esetén ($p < 0,05$ Pa) egyetlen széles sávot figyelhetünk meg az 1200 - 1600 1/cm-es tartományban, mely gyémántszerű rétegek Raman-spektrumára jellemző (ld.: 2.4.2.1. alfejezet, [82]). A spektrumokon emellett egy keskeny sávot találhatunk az 1450 1/cm-es Raman-eltolódásnál, melynek szerkezeti eredetét még nem sikerült beazonosítani. Közepes nyomások mellett készült rétegek esetén ($0,05 \text{ Pa} < p < 10 \text{ Pa}$) a spektrumok kiszélesednek, 1200 1/cm eltolódás alatt is van komponensük. A spektrumokban három egymással átlapoló, széles tartomány, sáv különíthető el. Az ilyen kiszélesedett spektrumok a nagy szerkezeti feszültségeket magukban hordozó, kevés hidrogént tartalmazó a-C:H rétegek jellegzetességei (ld.: 2.4.2.1. alfejezet, [82]). A nyomást tovább növelve ($p > 10 \text{ Pa}$) a közepes nyomásokon készült rétegek esetén megfigyelt három tartomány továbbra is jelen van. Azon-

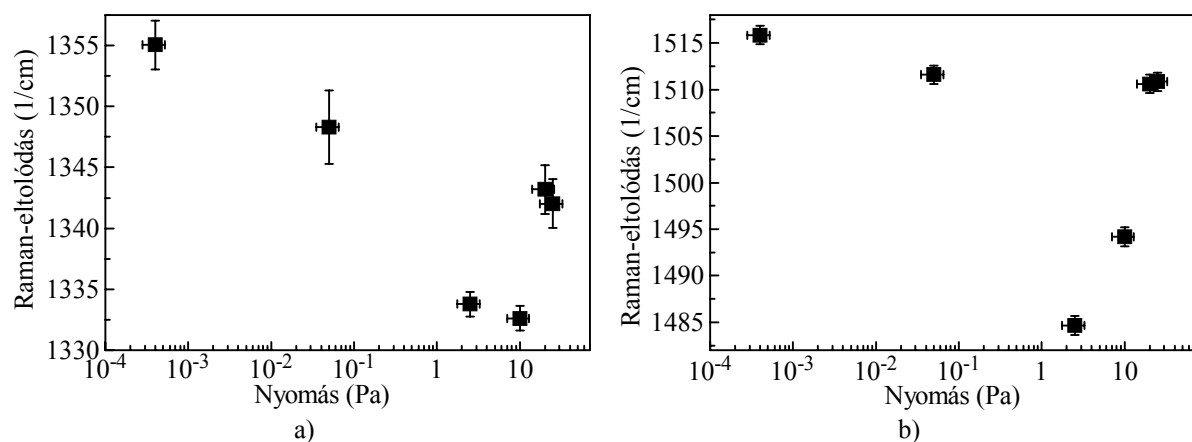
ban ezeken a spektrumokon a három sáv már nem olyan kiszélesedett, egymással kevésbé fednek csak át, ami a szerkezet relaxációját jelzi. Ez a szerkezetbe bevitt, az RBS-ERDA mérések által is jelzett nagy mennyiségű hidrogén hatása, amely a szerkezet relaxációjához vezet, oly módon, hogy például a lógó kötéseket lezárja.

A spektrumok további értelmezéséhez azokat Gauss-görbék segítségével felbontottam, D, illetve G sávokra, illetve a kis Raman-eltolódásoknál megfigyelhető láncrezgésekre visszavezethető csúcsra. Az illesztések eredményeit a IV. táblázatban foglaltam össze.

p (Pa)	sp^2 láncok		D sáv		G sáv	
	Pozíció (1/cm)	Szélesség (1/cm)	Pozíció (1/cm)	Szélesség (1/cm)	Pozíció (1/cm)	Szélesség (1/cm)
$4 \cdot 10^{-4}$	-	-	$1355 \pm$	$151 \pm$	$1515 \pm$	$158 \pm$
$5 \cdot 10^{-2}$	-	-	1348 ± 7	145 ± 8	1511 ± 7	167 ± 15
2,5	1220 ± 9	150 ± 10	1333 ± 8	110 ± 5	1484 ± 7	191 ± 10
10	1202 ± 10	134 ± 10	1332 ± 8	$108 \pm$	1494 ± 6	167 ± 10
20	1154 ± 5	56 ± 5	1343 ± 5	97 ± 5	1510 ± 5	105 ± 10
25	1160 ± 5	51 ± 6	1342 ± 7	100 ± 7	1510 ± 5	104 ± 10

IV. táblázat: A 17. ábrán látható Raman-spektrumok Gauss-görbék segítségével történő felbontásának eredménye: az sp^2 hibridizált atomok alkotta láncokhoz tartozó sáv, és a D, illetve G sávok helyzete és szélessége. p jelöli a rétegek elkészítéséhez használt nyomást.

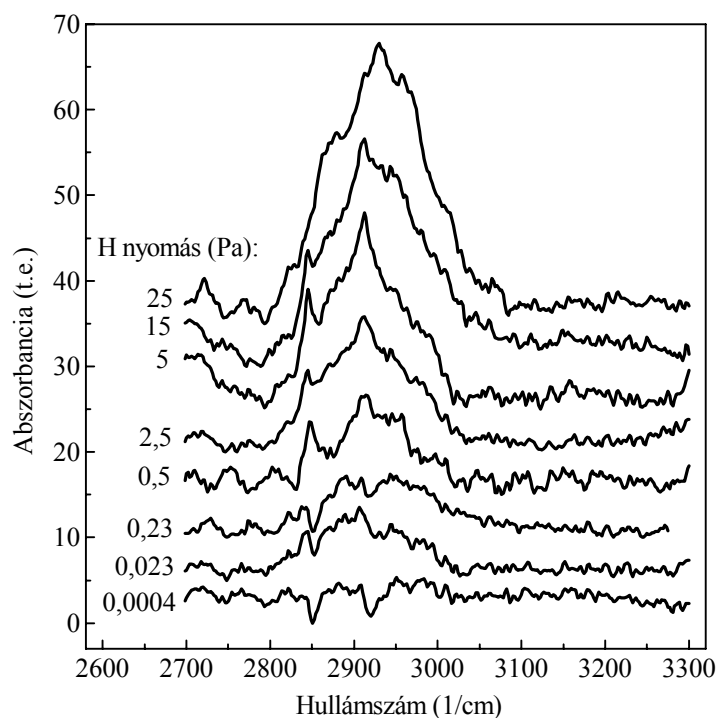
Ahogy az a IV. táblázatból látható, a kis nyomásokon készült minták Raman-spektrumában az sp^2 hibridizált szénatomokból álló láncok rezgéseire köthető, kis Raman-eltolódásoknál található csúcs nem figyelhető meg, ugyanakkor mind a D, mind a G sáv magas hullámszám értékeknél található. A nyomás növekedésével ($p > 2,5$ Pa) az sp^2 hibridizált atomokból kialakuló láncok rezgéseire köthető csúcs megjelenik, a szerkezetben az sp^2 hibridizált atomok egy része láncokba rendeződik. A D és G sávok ugyanakkor kisebb hullámszámok felé tolódnak, ahogy az a 18. ábrán is látható. Eközben a D sáv szélessége csökken, és a G sáv kiszéle-



18. ábra: A különböző hidrogénnyomás mellett készült rétegek 785 nm-es gerjesztés mellett felvett Raman-spektrumaiban a) a D és b) a G sáv helyzete a nyomás függvényében.

sedik. A D sáv kisebb hullámszámok felé történő tolódása az átlagos klaszterméret növekedésére utal [82]. A D sáv szélességének csökkenése, illetve a G sáv kisebb hullámszámok felé eltolódása ugyanakkor azt mutatják, hogy a szerkezetben előforduló láncokba rendeződött sp^2 hibridizációjú atomok aránya nő [82]. Azaz a szerkezetben egyre nagyobb mértékben fordulnak elő sp^2 hibridizált atomok, melyek egyre nagyobb méretű klaszterekbe rendeződnek. A nyomás tovább növelésével ($p > 10$ Pa) a kis hullámszámnál található sáv egyre kisebb hullámszámok felé tolódik el, miközben a sáv szélessége csökken. Ezzel párhuzamosan a D és G sávok ismét nagyobb hullámszámok felé tolódnak el, miközben a szélességük csökken. A kis hullámszámú csúcs kisebb hullámszámok felé tolódása mutatja, hogy a szerkezetben előforduló láncok hossza növekszik (ld.: 2.4.2.1. fejezet, [82]). A G sáv pozíciójának növekedése ugyanakkor arra utal, hogy a rétegben gyűrűs szerkezetben is egyre nagyobb mértékben fordulnak elő az sp^2 hibridizált atomok [82]. Összességében a Raman-spektrumok alapján tehát elmondható, hogy a kis nyomáson készült rétegek gyémántszerűek, a közepes nyomáson előállított rétegekben az sp^2 hibridizációjú szénatomok száma megnő, végül a legnagyobb nyomások mellett hidrogénben gazdag rétegek készíthetők.

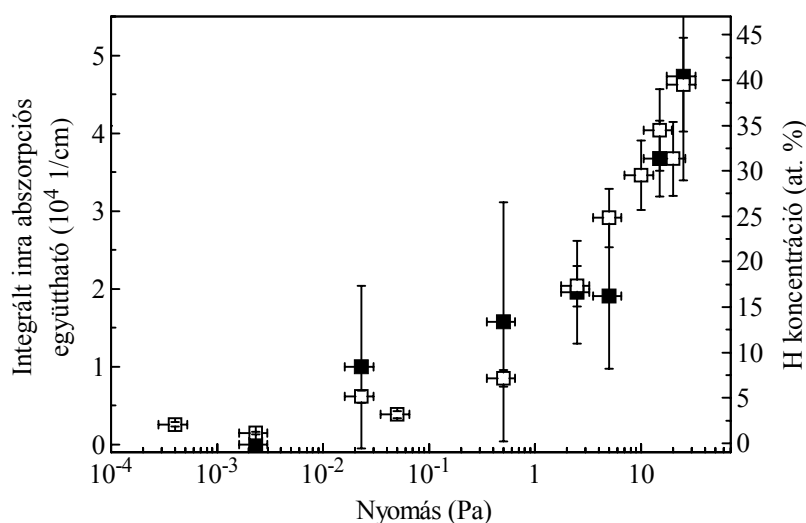
A szén-hidrogén kötések vizsgálatára a rétegek infravörös abszorpciós spektrumait rögzítettem, melyeket a 19. ábrán mutatok be. A spektrumok a nyomás változásával szisztematikusan változnak.



19. ábra: A különböző hidrogénnyomás mellett készült rétegek infravörös abszorpciós spektruma. A látóhatóság miatt a spektrumok egymáshoz képest el vannak tolva.

Míg a kis nyomásokon ($p < 0,023$ Pa) készült rétegek abszorpciós spektrumán a mérés zaján kívül a szén-hidrogén kötésekre jellemző hullámszám sávban nem figyelhető meg jellegzetes struktúra, addig a nagyobb nyomások mellett leválasztott rétegek abszorpciós spektrumában egy széles abszorpciós sáv fejlődik ki a ~ 2800 - 3000 $1/\text{cm}$ hullámszám tartományban. A legnagyobb hidrogénnyomáson ($p > 10$ Pa) készült rétegek abszorpciós spektrumában ez a sáv egyre jobban kiterjed, és kiszélesedik a 3000 $1/\text{cm}$ -nél nagyobb hullámszámok felé. Ez, figyelembe véve, hogy ~ 2970 $1/\text{cm}$ felett az $\text{sp}^2\text{-CH}_n$ formulával leírható szerkezeti egységek rezgései találhatók, azt mutatja, hogy a nyomás növelésével nemcsak az $\text{sp}^3\text{-CH}_n$ kötések száma növekszik meg, hanem a szerkezetben más $\text{sp}^2\text{-CH}_n$ kötések is megjelennek.

Az egyes rétegek infravörös tartománybeli abszorpciójának mérésére az abszorpciós sávjuk alatti terület és a rétegek vastagságának hányadosát használtam. Ez – a (19)-as egyenletet figyelembe véve, első közelítésben – a rétegek különböző hullámhosszakon mért abszorpciós együtthatóinak összege, azaz a ~ 2800 - 3200 $1/\text{cm}$ -es tartományhoz tartozó integrált abszorpciós együttható. A görbék alatti terület meghatározására az elnyelési sávokat Gauss-görbékkel illesztettem meg. A terület és rétegvastagság hányadosát a 20. ábrán mutatom be, ahol az ERDA-RBS mérések alapján meghatározott hidrogénkoncentrációkat is feltüntettem.



20. ábra: A rétegek infravörös tartományra vonatkozó integrált abszorpciós együtthatója (■) és a rétegek hidrogénkoncentrációja (□) a hidrogéngáz nyomásának függvényében.

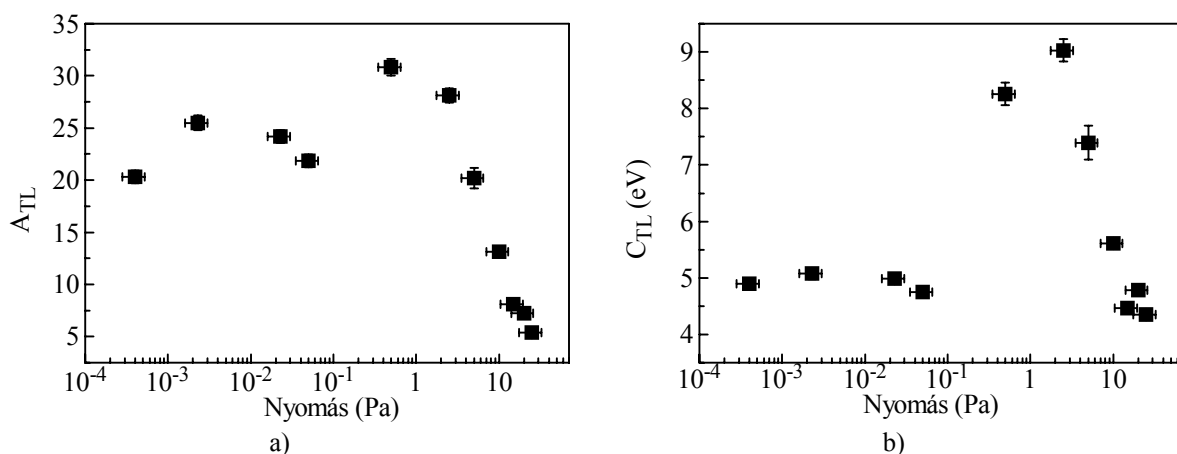
Jól látható, hogy a nagyobb nyomások mellett készült rétegek az infravörös tartományban egyre növekvő mértékben abszorbeálnak, azaz egyre nagyobb mennyiségben tartalmaznak szén-hidrogén kötések. Ugyanakkor az is megfigyelhető, hogy a szén-hidrogén kötések számának növekedése jól korrelál a hidrogénkoncentráció növekedésével. Elmondható tehát, hogy a nagy nyomás esetén leválasztott rétegek nemcsak nagy mennyiségben tartalmaznak hidrogént, hanem a hidrogén egy része a rétegekben kötött formában van jelen. Azaz a nagy

nyomáson készült rétegekben polimerekre jellemző szerkezeti egységek is megtalálhatók, így ezek a rétegek polimerszerű a-C:H rétegek.

A rétegek makroszkopikus tulajdonságai közül az optikai tulajdonságokat és a rétegvastagságokat spektroszkópiai ellipszometria segítségével a 2.3.4., illetve a 4.2.5. alfejezetben bemutatott modellek alkalmazásával határoztam meg. Mivel a mért ellipszometriai adatok illesztése során a legkisebb négyzetes eltérést általában a Forouhi–Bloomer- és a Tauc–Lorentz-oszcillátorral kaptam, ezért a következőkben ezekkel a modellekkel elért eredményeket mutatom be. A két modell legjobb illeszkedést biztosító paramétereit az V. és a VI. táblázatban foglaltam össze. A feltüntetett bizonytalanságok az illeszkedés 90%-os megbízhatósági tartományának felelnek meg. A táblázatokban megadtam az adott diszperziós modell segítségével számolt optikai tiltotsáv-szélességeket is.

$p(\text{Pa})$	MSE	$d_1(\text{nm})$	A_{TL}	$E_{TL}(\text{eV})$	$C_{TL}(\text{eV})$	$E_{TLG}(\text{eV})$	$d_2(\text{nm})$	Asp^3	$E_{04TL}(\text{eV})$
0,0004	13,83	$62,18 \pm 0,03$	$20,3 \pm 0,6$	$5,27 \pm 0,04$	$4,9 \pm 0,1$	$1,60 \pm 0,01$	$1,23 \pm 0,03$	480 ± 3	2,38
0,0023	16,23	$67,47 \pm 0,04$	$25,5 \pm 0,7$	$5,47 \pm 0,04$	$5,1 \pm 0,1$	$1,70 \pm 0,01$	$1,2 \pm 0,03$	458 ± 3	2,43
0,023	11,43	$56,58 \pm 0,03$	$24,2 \pm 0,6$	$5,02 \pm 0,03$	$5 \pm 0,09$	$1,63 \pm 0,01$	$1,32 \pm 0,04$	454 ± 3	2,29
0,05	13,53	$63,07 \pm 0,04$	$21,7 \pm 0,6$	$5,12 \pm 0,03$	$4,7 \pm 0,1$	$1,59 \pm 0,01$	$0,82 \pm 0,03$	465 ± 3	2,33
0,5	7,264	$66,16 \pm 0,04$	$30,8 \pm 0,8$	$5,32 \pm 0,05$	$8,3 \pm 0,2$	$1,17 \pm 0,007$	$1,73 \pm 0,04$	319 ± 4	1,72
2,5	8,582	$83,14 \pm 0,05$	$28,1 \pm 0,7$	$5,53 \pm 0,06$	$9,0 \pm 0,2$	$1,12 \pm 0,006$	$1 \pm 0,03$	257 ± 3	1,69
5	19,22	$85,6 \pm 0,1$	$20,2 \pm 1$	$5,32 \pm 0,1$	$7,4 \pm 0,3$	$1,06 \pm 0,01$	$1,12 \pm 0,08$	240 ± 5	1,73
10	11,9	$92,45 \pm 0,05$	$13,1 \pm 0,3$	$5,13 \pm 0,03$	$5,6 \pm 0,09$	$1,15 \pm 0,009$	$0,9 \pm 0,06$	217 ± 2	1,96
15	23,27	$85,9 \pm 0,1$	$8,1 \pm 0,3$	$4,96 \pm 0,04$	$4,5 \pm 0,1$	$1,10 \pm 0,03$	$1,24 \pm 0,2$	215 ± 2	2,13
20	18,69	$78,9 \pm 0,1$	$7,2 \pm 0,3$	$5,21 \pm 0,05$	$4,8 \pm 0,1$	$1,26 \pm 0,02$	$0,97 \pm 0,2$	200 ± 2	2,36
25	11,98	$72,1 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,2$	$5,23 \pm 0,04$	$4,3 \pm 0,09$	$1,13 \pm 0,03$	$1,85 \pm 0,2$	202 ± 1	2,45

V. táblázat: A különböző hidrogénnyomás mellett készült rétegek ellipszogramjainak illesztése Tauc–Lorentz-oszcillátorral. A jelölések sorrendben: p nyomás, MSE az illesztés átlagos négyzetes eltérése, d_1 rétegvastagság, A_{TL} az oszcillátor amplitúdója, E_{TL} az oszcillátor energiája, C_{TL} az oszcillátor szélessége, E_{TLG} az oszcillátor tiltotsáv-szélessége, d_2 a felületi érdesség vastagsága, Asp^3 az sp^3 hibridizált atomok abszorpcióját leíró oszcillátor amplitúdója, E_{04TL} a Tauc–Lorentz-modell alapján meghatározott izoabszorpciós tiltotsáv-szélesség.

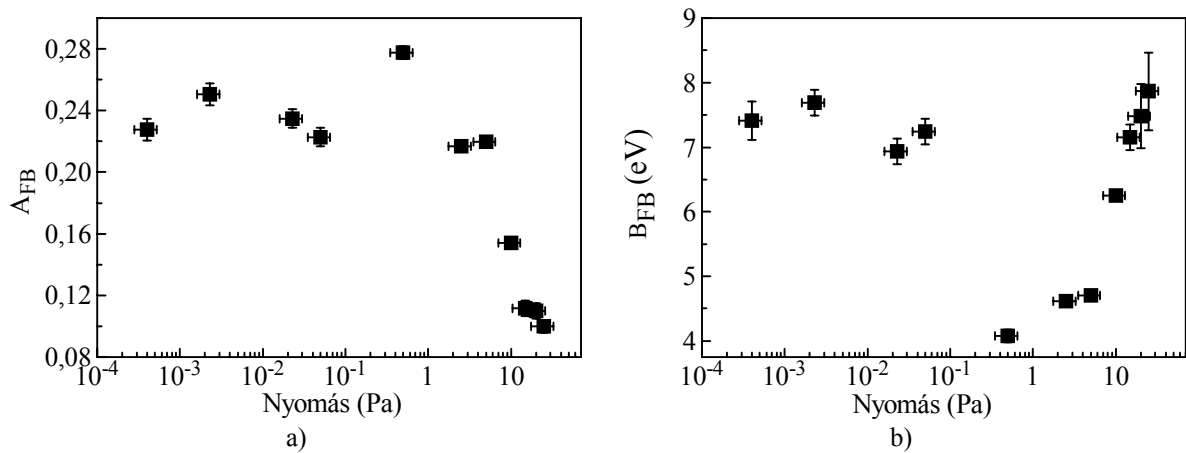


21. ábra: A rétegek ellipszogramjainak Tauc–Lorentz-oszcillátorral történő illesztésekor kapott illesztési paraméterek közül a) az oszcillátor amplitúdója és b) az oszcillátor szélessége a rétegépítéshez használt nyomás függvényében.

A táblázatokban összefoglalt paraméterek változásai jól követik a Raman-spektrumok által jelzett szerkezeti változásokat. A Tauc–Lorentz-oszcillátor illesztésekor kapott paraméterek közül az oszcillátor amplitúdójának (A_{TL}) és szélességének (C_{TL}) nyomásfüggését a 22. ábrán is kiemeltem. A kis nyomásokon ($p < \sim 0,1$ Pa) készült mintákat tekintve mindkét paraméter – a befutott tartományhoz viszonyítva – közepes értékeket ($A_{TL} \sim 20$, $C_{TL} \sim 5$) vesz fel. Közepes nyomásokon ($\sim 0,1$ Pa $< p < \sim 5$ Pa) az oszcillátor szélessége és amplitúdója megnő, majd a nagy nyomásokon ($p > 5$ Pa) készült mintákat tekintve mindkét paraméter értéke visszaesik. A Tauc–Lorentz-oszcillátor a helyzete alapján a π elektronok gerjesztésével kapcsolatos abszorpciós sávot írja le. Figyelembe véve ezt a megfigyelést és az oszcillátorhoz tartozó tiltotsáv-szélesség (E_{GT}) változását, a paraméterek változása azt jelzi, hogy a π kötések ger-

p (Pa)	MSE	B_F (eV)	A_{FB}	C_{FB} (eV·eV)	$n(\infty)$	d_1 (nm)	d_2 (nm)	E_{FBG} (eV)	E_{04FB} (eV)
0,0004	13,07	$7,41 \pm 0,07$	$0,228 \pm 0,007$	$22,2 \pm 0,3$	$2,242 \pm 0,004$	$62,87 \pm 0,04$	$1,07 \pm 0,03$	$0,87 \pm 0,07$	
0,0023	15,7	$7,69 \pm 0,07$	$0,251 \pm 0,007$	$22,8 \pm 0,2$	$2,227 \pm 0,003$	$68,2 \pm 0,04$	$0,83 \pm 0,03$	$1,03 \pm 0,02$	2,35
0,023	9,882	$6,94 \pm 0,04$	$0,235 \pm 0,006$	$19,2 \pm 0,2$	$2,209 \pm 0,004$	$57,52 \pm 0,0v$	$1,04 \pm 0,06$	$0,80 \pm 0,02$	2,33
0,05	12,58	$7,25 \pm 0,06$	$0,223 \pm 0,006$	$20,3 \pm 0,2$	$2,228 \pm 0,003$	$63,84 \pm 0,04$	$0,6 \pm 0,04$	$0,86 \pm 0,02$	2,22
0,5	8,632	$4,08 \pm 0,05$	$0,278 \pm 0,004$	$11,2 \pm 0,1$	$2,053 \pm 0,002$	$69,61 \pm 0,08$	$0,7 \pm 0,06$	0	1,71
2,5	11,49	$4,61 \pm 0,03$	$0,217 \pm 0,002$	$11,57 \pm 0,04$	$1,939 \pm 0,001$	$86,25 \pm 0,06$	$0,006 \pm 0,04$	0	1,47
5,	19,09	$4,7 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,003$	$12,82 \pm 0,07$	$1,834 \pm 0,001$	$88,64 \pm 0,08$	0	0	1,53
10	10,58	$6,25 \pm 0,02$	$0,154 \pm 0,001$	$17,5 \pm 0,04$	$1,7107 \pm 0,0008$	$94,87 \pm 0,04$	0	0	1,82
15	22,46	$7,15 \pm 0,03$	$0,112 \pm 0,005$	$20,2 \pm 0,2$	$1,670 \pm 0,006$	$86,9 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,3$	0	2,05
20	18	$7,48 \pm 0,09$	$0,11 \pm 0,005$	$22,8 \pm 0,5$	$1,627 \pm 0,005$	$79,2 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,3$	$0,22 \pm 0,05$	2,3
25	11,68	$7,87 \pm 0,11$	$0,1 \pm 0,004$	$24,45 \pm 0,6$	$1,636 \pm 0,005$	$71,1 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,3$	$0,35 \pm 0,06$	2,46

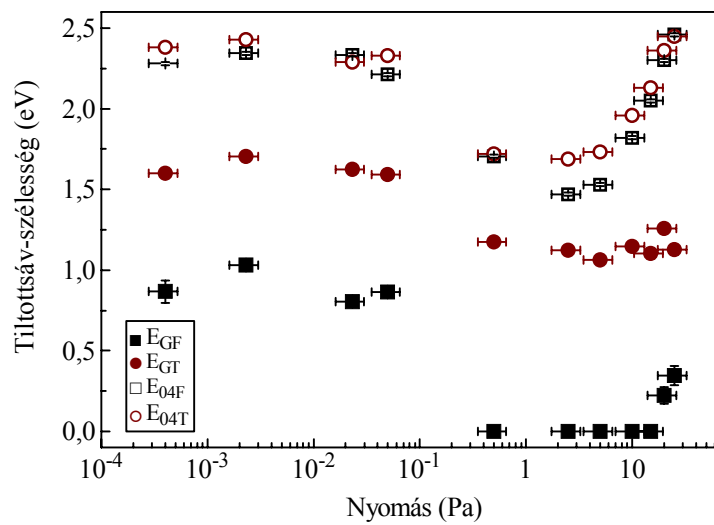
VI. táblázat: A különböző hidrogénnyomás mellett készült rétegek ellipszogramjainak illesztése Forouhi–Bloomer-modell segítségével. A jelölések sorrendben: p nyomás, MSE az illesztés átlagos négyzetes eltérése, B_{FB} a valencia- és vezetési sáv maximális értékeit elválasztó energia különbség, A_{FB} a hely mátrix elemmel arányos mennyiség, C_{FB} a B_{FB} mennyiség, illetve a molekulapálya-élettartam reciprok-négyzetének összegével arányos mennyiség, $n(\infty)$ integrálási konstans, d_1 rétegvastagság, d_2 a felületi érdesség vastagság, E_{FBG} az oszcillátor tiltotsáv-szélessége, E_{04FB} a Forouhi–Bloomer-modell alapján meghatározott izoabszorpciós tiltotsáv-szélesség.



22. ábra: A rétegek ellipszogramjainak Forouhi–Bloomer-moddal történő illesztésekor kapott illesztési paraméterek közül a) az amplitúdó paraméter és b) a vezetési és valenciasáv állapotsűrűségének maximumát elválasztó energia a rétegépítéshez használt nyomás függvényében.

jesztéséhez kötődő optikai folyamatok a közepes nyomásokon készült rétegekben egyre jelentősebb járulékot adnak a dielektromos állandó képzetes részéhez. Ez összhangban van azon Raman-spektroszkópiai megfigyeléssel, mely szerint a szerkezetben egyre nő az sp^2 hibridizált szénatomok előfordulása. A legnagyobb nyomásokon készült mintákat tekintve az oszcillátor paramétereinek változása alapján a π kötések gerjesztése kevesebb járulékot ad a dielektromos állandóhoz ezekben a rétegekben, ami arra utal, hogy az sp^2 hibridizációjú atomok száma csökken a rétegekben.

A Forouhi–Bloomer-modell illesztési paramétereinek közül a vezetési és valenciasáv állapot-sűrűségének maximumát elválasztó fotonenergia távolságot jellemző B_{FB} , és az amplitúdónak megfelelő A_{FB} paramétere a mintakészítéshez használt nyomás függvényében a 22. ábrán látható. Az amplitúdó paraméter a Tauc–Lorentz-oszcillátor amplitúdó paraméteréhez hasonlóan változik: a $\sim 0,1$ Pa-nál kisebb nyomásokon leválasztott rétegeknél megfigyelhető értékekről ($\sim 0,24$) a közepes és nagy ($p > \sim 5$ Pa) nyomásokon készült rétegek esetén A_{FB} értéke megnő, majd ismét lecsökken. A B_{FB} paramétert tekintve az a $\sim 0,1$ Pa-nál kisebb nyomásokon leválasztott rétegeknél megfigyelhető nagy értékekről ($\sim 7,5$ eV) a közepes és nagy ($p > \sim 5$ Pa) nyomásokon készült rétegek esetén először lecsökken, majd megnő. Figyelembe véve, hogy a tiltott sáv közvetlenül a π és π^* állapotokat választja el (ld.: 2.3.2 alfejezet 4. ábra), a két maximum távolsága a π , illetve π^* sávokhoz tartozó maximális állapot-sűrűségek távolságát jellemzi. Így ezen paraméterek változása is azt mutatja, hogy közepes nyomásokon készült rétegekben a π elektronok növekvő mértékben járulnak hozzá a dielektromos állandó képzetes részéhez, míg ez a járulék a nagy nyomásokon készült minták esetén csökken.

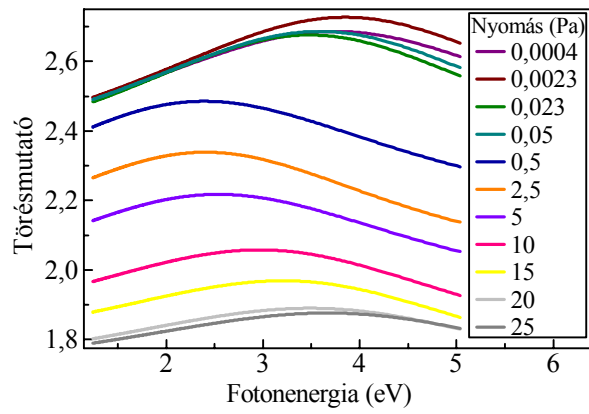


23. ábra: A rétegek tiltottsáv-szélessége a nyomás függvényében. A különböző szimbólumok különféleképpen definiált tiltottsáv-szélességeket jelölnek: a telis szimbólumok illesztési paraméterek, az üres szimbólumok optikai (izoabszorpciós) tiltottsáv-szélességek. A négyzetek és körök rendre a Forouhi–Bloomer- és Tauc–Lorentz-modell eredményeit jelölik.

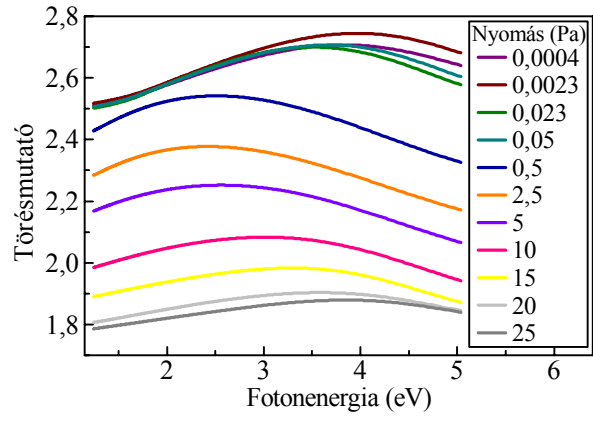
A fent bemutatott paramétereken túl mindkét modell illesztési paraméterei között szerepel a rétegek tiltotsáv-szélessége. Ezek változását a mintakészítés során alkalmazott hidrogénnyomás változásával a 23. ábrán mutatom be. Az ábrán a különböző modellek alapján meghatározott extinkciós együtthatók segítségével meghatározott optikai tiltotsáv-szélességeket is feltüntettem. Bármelyik definíciót is tekintjük megállapítható, hogy a kis hidrogénnyomások ($p < \sim 0,1$ Pa) mellett készült rétegek tiltotsáv-szélessége nagy, összhangban azzal, hogy a Raman-spektrumok alapján ezek a rétegek gyémántszerűek. A növekvő nyomás mellett készült rétegek tiltotsáv-szélessége $\sim 0,1$ Pa nyomás felett lecsökken. A csökkenő tiltotsáv-szélesség – a Raman-spektrumok alapján megállapított szerkezeti változásokkal összhangban – az sp^2 hibridizált szénatomok számának növekedésére utal. A nagy nyomásokon ($p > \sim 5$ Pa) készült minták esetén a tiltotsáv-szélességben növekedés figyelhető meg, ami arra utal, hogy a rétegek szigetelőkké kezdenek válni.

A két modell segítségével meghatározott törésmutató és extinkciós együttható diszperziókat a 24. ábrán láthatjuk. A törésmutató diszperziók minden esetben egy maximumot mutató görbével jellemezhetők. A vizsgált fotonenergia-tartományban a törésmutató által befutott tartomány alapvetően kétféle módon változik. Egyrészt az egész tartomány a nyomás növekedésével egyre kisebb értékek felé tolódik, másrészt a nyomás növekedésével a tartomány egyre kisebb lesz, azaz a törésmutató egyre kisebb mértékű diszperziót mutat. Ezeket a változásokat szemlélteti a 24. e) és f) ábra, ahol a minták elkészítéséhez használt hidrogénnyomások függvényében láthatók a maximális törésmutatók (n_{max}), illetve a maximális és minimális törésmutatók különbsége (Δn).

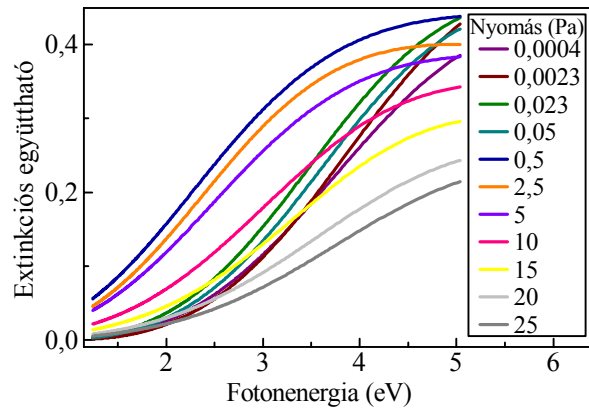
A minták elkészítésénél alkalmazott hidrogéngáz nyomásával a törésmutató nemcsak nagyságában változik, hanem változik az anomális és normális diszperzióval jellemezhető fotonenergia-tartományok aránya is. Ezt a változás a kétféle diszperziót mutató tartomány csatlakozási pontjával, azaz a törésmutató maximális értékéhez tartozó E_{max} fotonenergiával jellemeztem a 24. g) ábrának megfelelően. A kis nyomások ($p < \sim 0,1$ Pa) mellett készült rétegek törésmutatója maximális értékét – a vizsgált fotonenergia-tartományt tekintve – nagy fotonenergiákon ($\sim 3,8$ eV) veszi fel, azaz a törésmutató a vizsgált fotonenergia-tartomány jelentős részében normális diszperziót mutat. A közepes nyomások alkalmazásával előállított rétegek esetén a törésmutató maximuma egyre kisebb fotonenergiák ($\sim 2,4$ eV) felé tolódik el, a vizsgált fotonenergia-tartomány jelentős részében a törésmutató már anomálishan változik. A nagy nyomások ($p > \sim 5$ Pa) mellett készült minták esetén a törésmutató a maximumát ismét nagy fotonenergiákon éri el, egyre nagyobb tartományban mutatva normális diszperziót.



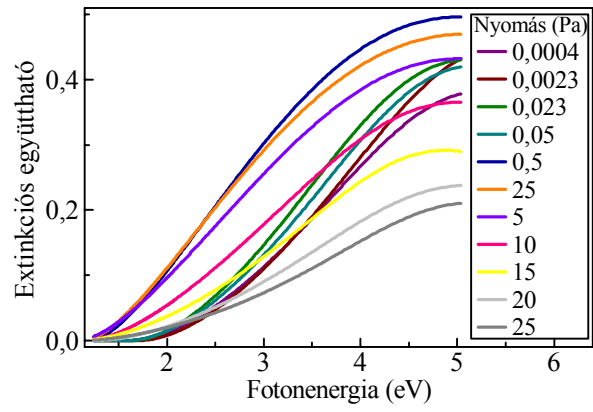
a)



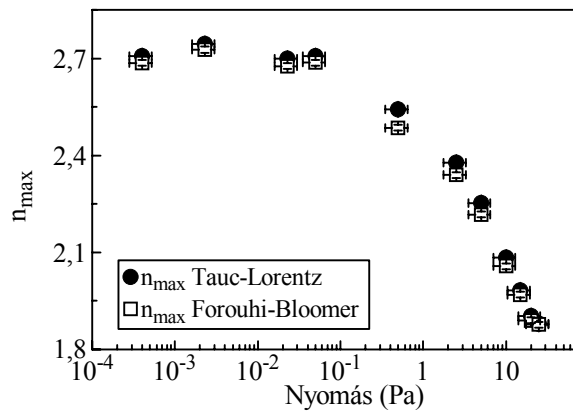
b)



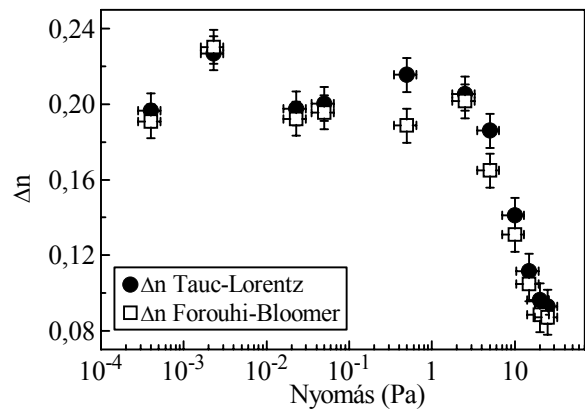
c)



d)

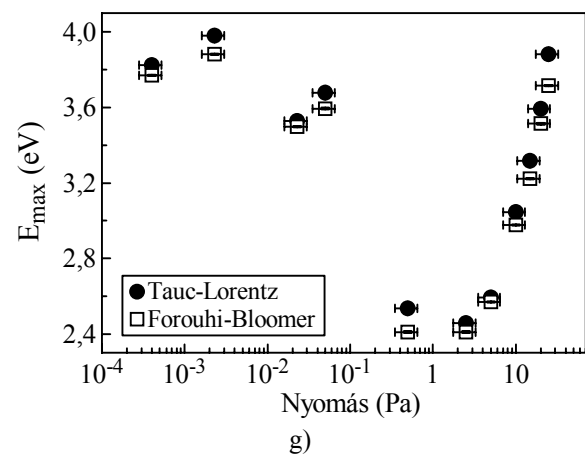


e)



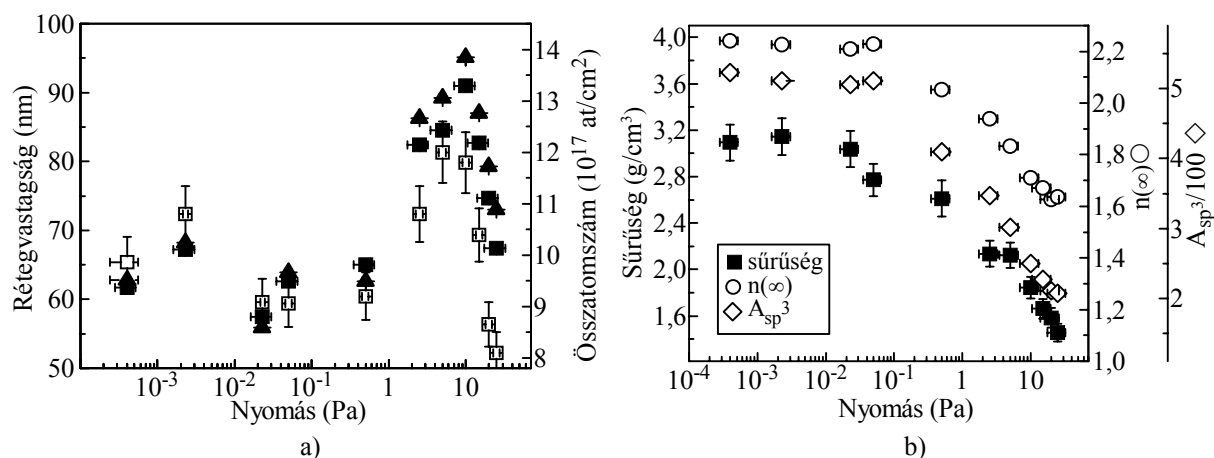
f)

24. ábra: A különböző hidrogénnyomás mellett készült rétegek a) b) törésmutatói és c) d) extinkciós együtthatói a fotonenergia függvényében a) c) Forouhi-Bloomer-modell, illetve b) d) a Tauc-Lorentz-oszcillátorral meghatározva. A törésmutató disperziójának leírására használt e) maximális törésmutató, f) törésmutató értéktartomány és g) a maximális törésmutató helyzetének változása a rétegekészítéshez alkalmazott hidrogén háttérgáz nyomásának függvényében.



g)

Az extinkciós együttható fotonenergia-függését a 24. c) és d) ábra mutatja. Minden réteg esetén k a fotonenergia növekedésével monoton nő. A rétegek alapvetően a növekedés gyorságában, illetve abban térnek el, hogy az extinkciós együttható kis és nagy fotonenergiákon milyen értéket vesz fel. A kis nyomások ($p < \sim 0,1$ eV) mellett készült rétegek esetén az extinkciós együttható kis fotonenergiákon közel nulla, majd meredeken növekedni kezd, és nagy fotonenergiákon nagy értéket ($\sim 0,4$) ér el. A közepes nyomásokon leválasztott rétegek extinkciós együtthatója még kis fotonenergiákon is viszonylag nagy ($\sim 0,1$) és a fotonenergia növelésével tovább növekszik, nagy fotonenergiákon k nagy értékeket ($\sim 0,5$) ér el. A legnagyobb nyomások esetén ($p > \sim 5$ Pa) előállított rétegek extinkciós együtthatója kis fotonenergiákon ismét kicsi ($\sim 0,02$), értéke a fotonenergia növelésével csak kismértékben nő, és nagy fotonenergiákon sem vesz fel nagy értéket ($k \sim 0,2$).



25. ábra: a) a különböző hidrogénnyomás mellett készült rétegek vastagsága az ellipszometriai mérések Tauc–Lorentz-oszcillátorral (■), illetve Forouhi–Bloomer-moddal (▲) történő kiértékelése alapján. Az ábrán az RBS-ERDA mérések segítségével meghatározott összatomszámok (□) is szerepelnek. b) a vastagságok, atomszámok és összetétel alapján meghatározott sűrűségek a nyomás függvényében (■). Az ábrán a Tauc–Lorentz-oszcillátor illesztéssel meghatározott A_{sp^3} (◇) paraméterét és a Forouhi–Bloomer-modell $n(\infty)$ paraméterét (○) is feltüntettem.

Az ellipszometriai mérések eredményeként meghatározott rétegvastagságok változása a rétegek előállítása során alkalmazott nyomás függvényeként a 25. a) ábrán látható. A kis nyomásokon ($p < \sim 1$ Pa) készült rétegek vastagsága közel azonos értékek (~ 60 nm) körül ingadozik. Az ingadozás hátterében az alkalmazott lézer energiájának kismértékű szórása állhat. A közepes nyomások ($1 \text{ Pa} < p < 10 \text{ Pa}$) mellett a rétegek vastagsága megnő. Ez a változás jól követi az RBS és ERDA mérések eredményeként kapott összes rétegalkotó atomok számát, amelyet az ábrán ugyancsak feltüntettem. A rétegeket alkotó atomok száma a beépülő hidrogénatomok miatt nő meg, figyelembe véve, hogy a 16. a) ábra alapján a rétegekben a szénatomok száma ezeken a nyomásokon még nem változik jelentősen. A vastagságnövekedés hátterében egyrészt tehát a szén- és hidrogénatomok beépülése áll. Másrészt a törésmutató

csökkenés alapján várhatóan a rétegek sűrűsége is csökkenhet, ami ugyancsak eredményezheti a vastagság növekedését. A 10 Pa-nál nagyobb nyomás mellett előállított rétegek esetén pedig megfigyelhető, hogy mind a vastagság mind a teljes atomszám hirtelen leesik. Ennek a változásnak a hátterében álló folyamatokat az 5.3. fejezetben foglalom össze.

A rétegek vastagságának és összetételének, teljes atomszámának ismeretében (4.2.1. alfejezet) meghatározott sűrűségek a 25. b) ábrán láthatók. Az ábrán feltüntettem, a Forouhi–Bloomer-modell, illetve a Tauc–Lorentz-oszcillátor legjobb illeszkedésekor adódó $n(\infty)$, illetve A_{sp3} értékét is. Megfigyelhető, hogy az illesztés e paraméterei a rétegek sűrűségének változását követik. A kis nyomásokon leválasztott rétegeket tekintve mind a sűrűség, mind $n(\infty)$, illetve A_{sp3} nagy értéket vesz fel (rendre 3,2 g/cm³, 2,2, 500). A sűrűség 3,2 g/cm³ körüli értéke a gyémántszerű szénrétegek sűrűségének felel meg (ld.: 2.1.2.1. fejezet 2. ábra). A növekvő nyomás mellett készült rétegek sűrűsége, $n(\infty)$, illetve A_{sp3} paramétere a nyomás növelésével folyamatosan csökken. A sűrűség csökkenésének hátterében közepes nyomásokon (0,02 Pa < p < 1 Pa) a fentiek alapján az sp² hibridizált atomok számának növekedése áll. A legnagyobb nyomásokon a csökkenést a nagy mennyiségű hidrogén beépülése okozza. A 25 Pa nyomáson elért 1,4 g/cm³-es sűrűség polimeres a-C:H rétegek sűrűségének felel meg (ld.: 2.1.2.1. fejezet 2. ábra).

A rétegeken mért ellipszogramokat a Lee által javasolt EMA modellezést (ld.: 2.3.4. fejezet, [78]) használva is kiértékeltem. Az ezzel a módszerrel kapott eredményeket a VII. táblázatban foglaltam össze. A táblázatban található MSE-értékek alapján megállapítható, hogy ez a modellezés az eddigieknél jóval kevésbé pontosan írja le a minták optikai tulajdonságait. A rétegek így meghatározott vastagságának változása azonban ennek ellenére is jól követi a Forouhi–Bloomer-moddellel, illetve a Tauc–Lorentz-oszcillátorral meghatározott vastagságok által mutatott tendenciákat.

p (Pa)	MSE	d (nm)	Gy.-tartalom (%)	Ü.Sz.-tartalom (%)	Ü.-tartalom (%)
0,0004	68,65	71,41 ± 0,04	86,64 ± 0,08	13,36 ± 0,08	0 ± 0
0,0023	78,94	77,73 ± 0,05	87,84 ± 0,09	12,16 ± 0,09	0 ± 0
0,023	64,96	65,89 ± 0,04	82,42 ± 0,09	17,58 ± 0,09	0 ± 0
0,05	73,56	72,45 ± 0,05	85,83 ± 0,09	14,18 ± 0,09	0 ± 0
0,5	96,75	77,8 ± 0,2	65,2 ± 0,3	26,8 ± 0,2	8 ± 0,3
2,5	117,7	96,8 ± 0,3	58,9 ± 0,4	21,6 ± 0,2	19,5 ± 0,4
5	102,3	100,6 ± 0,3	51,4 ± 0,3	19,8 ± 0,1	28,8 ± 0,3
10	94,56	109,3 ± 0,3	44 ± 0,3	14,3 ± 0,02	41,7 ± 0,3
15	71,03	100,6 ± 0,2	39,8 ± 0,2	12,6 ± 0,06	47,6 ± 0,2
20	57,22	89,8 ± 0,2	38,5 ± 0,1	10,4 ± 0,05	51,1 ± 0,1
25	28,66	80,3 ± 0,1	39,7 ± 0,1	9,3 ± 0,04	51, ± 0,1

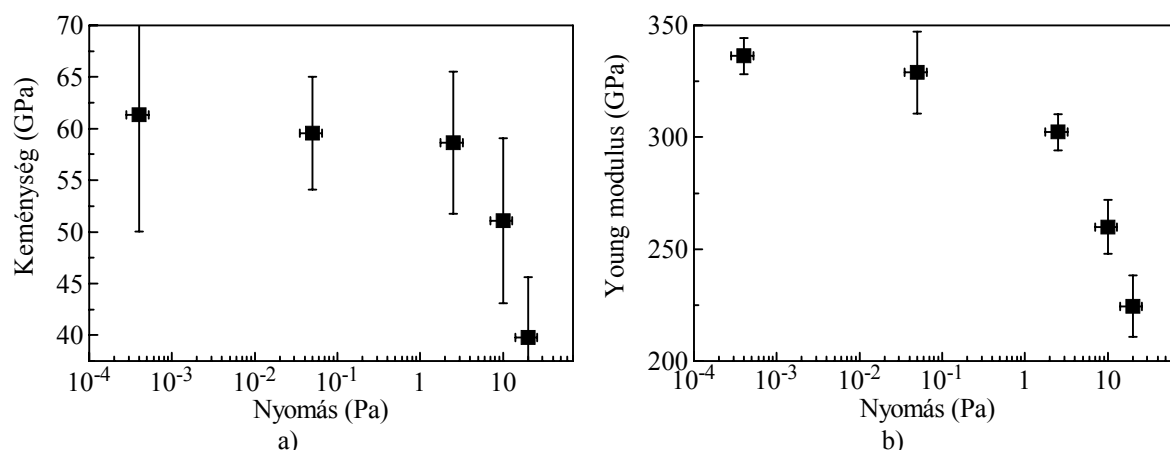
VII. táblázat: A különböző hidrogénnyomás mellett készült rétegek ellipszogramjainak illesztése effektív közeg közelítés alapján. A jelölések sorrendben: p a nyomás, MSE az illesztés átlagos négyzetes eltérése, Gy.-tartalom az sp³ hibridizált fázis térfogathányada, Ü. Sz.-tartalom az sp² hibridizációjú fázis térfogathányada, Ü.-tartalom az üregtartalom.

Az eredményeket felhasználva becslést kaptam a rétegekben található sp^3 és sp^2 hibridizált atomok arányára. Megállapítható, hogy a kis nyomásokon ($p \leq 0,05$ Pa) készült rétegek esetén a gyémánttartalom 85%, az üvegszerűszén-tartalom 15% körül változik. A közepes nyomások mellett készült rétegek esetén a gyémánttartalom csökken, ugyanakkor az üvegszerűszén-tartalom növekszik. Az 5 Pa-nál nagyobb nyomások alkalmazásával leválasztott rétegek gyémánttartalma 40% körül áll be, miközben az üvegszerűszén-tartalom visszacsökken. Ezen rétegek ellipszogramjainak illesztéséhez szükség volt a modell kiegészítésére, a rétegeket gyémánt, üvegszerű szén és 1 törésmutatójú és 0 extinkciós együttthatójú üregek keverékeként lehetett leírni. Az üregtartalom nagy nyomások mellett válik jelentőssé, és a nyomás növekedésével nő.

Az ellipszometriai mérések alapján tehát elmondható, hogy a kis nyomáson ($p < 0,1$ Pa) készült réteg törésmutatója, tiltotsáv-szélessége nagy, és nagy mennyiségben tartalmaznak sp^3 hibridizációjú szénatomokat. Ezek a megfigyelések megerősítik a Raman-spektroszkópiával kapott eredményeket, miszerint ezek a rétegek gyémántszerűek. A közepes nyomásokon készült rétegek törésmutatója csökken, a törésmutató maximális értékét kis fotonenergiákon veszi fel, az extinkciós együtttható a teljes tartományt figyelembe véve megnövekszik, a rétegek tiltotsáv-szélessége lecsökken. A gyémánttartalom ezen rétegek esetén ugyancsak csökken, miközben az sp^2 hibridizált szénatomok jellemzésére használt üvegszerűszén-tartalom megnő. Mindezen megfigyelések háttérében az áll, hogy a rétegekben megnövekedett az sp^2 hibridizált szénatomok száma, ahogy azt a Raman-spektroszkópia jelezte. A nagy nyomáson ($p > 10$ Pa) készült rétegek tiltotsáv-szélessége növekszik. Ez arra utal, hogy a rétegek szigetelőkkelé váltak. Ez egyrészt a gyémánt tulajdonsága, másrészt a polimereké. Figyelembe kell azonban vennünk, hogy a rétegek törésmutatója és sűrűsége a nagy nyomásokon minden korábbinál alacsonyabb, illetve, hogy az EMA modellezés eredményeit tekintve a gyémánttartalom nem növekszik, miközben az üregtartalom nő. Az üregtartalom növekedésével a törésmutató és az extinkciós együtttható csökkenése jár együtt, amit okozhat egy alacsony törésmutatójú és extinkciós együttthatójú összetevő, azaz például a polimer fázis megjelenése is. Ezt a feltételezést támasztja alá, hogy a rétegekben a hidrogénkoncentrációk növekedésével egyre növekvő ütemben jelennek meg a szén-hidrogén kötések. Mindezek alapján elmondhatjuk, hogy ezek a rétegek hidrogénben gazdag polimerszerű a-C:H rétegek.

A rétegek mechanikai tulajdonságai a 26. ábrán látható módon változnak. Látható, hogy a kis nyomásokon ($p < 0,1$ Pa) készült rétegek keménysége, és Young modulusa nagy (rendre 60, illetve 300 GPa). A növekvő nyomás mellett előállított rétegek keménysége, Young mo-

dulusa csökken. A csökkenés a Young modulus esetén kisebb nyomások esetén kezdődik meg, jelezve tulajdonságok romlását már kisebb nyomásokon is.



26. ábra: A különböző hidrogénnyomás mellett készült rétegek a) keménysége és b) Young modulusa a nyomás függvényében.

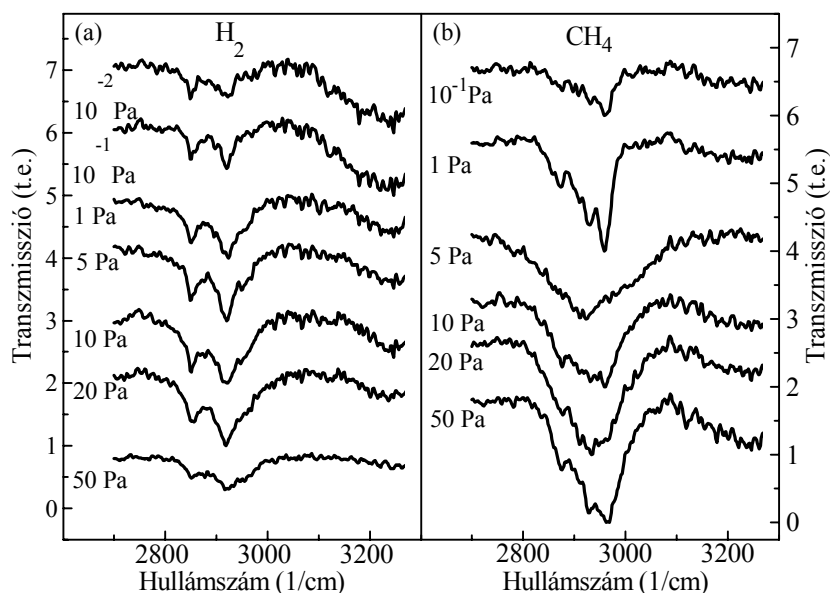
A mechanikai tulajdonságok közepes nyomásokon megfigyelhető romlásának hátterében a fent elmondottak alapján az áll, hogy ezeken a nyomásokon készült rétegekben az sp^2 hibridizációjú atomok aránya növekszik, a kötősszerkezetet ezek a szénatomok kezdik dominálni. A nagy nyomásokon készült rétegek degradálódó mechanikai tulajdonságai megerősítik, hogy ezek a rétegek bár kisebb mértékben tartalmaznak sp^2 hibridizációjú atomokat, mégsem gyémántszerű, hanem polimeres a-C:H rétegek. Ugyanis a nagy hidrogéntartalmú, polimeres rétegekben ugyan nagy az sp^3 hibridizált szénatomok száma, azonban ezek a szénatomok általában egy vagy több hidrogénatomhoz kötődnek, azaz nemcsak szén-szén kötésekben vesznek részt, és így a gyémántra jellemző nagy keménység és Young modulus az ő esetükben nem figyelhető meg.

Összegzés: A rétegek összetétele, kötősszerkezete, optikai és mechanikai tulajdonságai alapján összességében elmondható, hogy a rétegek tulajdonságai, és típusa a nyomással szisztematikusan változik, és a nyomás változtatásával három rétegtípus állítható elő az adott lézer teljesítmény és intenzitás mellett. Kis nyomásokon az irodalomnak megfelelően hidrogénmentes gyémántszerű rétegek készíthetők. Közepes és nagy nyomásokon rendre hidrogénezett grafitos és polimerszerű rétegek hozhatók létre. Fontos megjegyezni, hogy a közepes nyomások tartományában előállított hidrogénezett grafitos rétegeket az irodalmi nevezéktan esetleg gyémántszerű hidrogénezett rétegeknek nevezné, de, ahogy azt az irodalmi összefoglalóban is megjegyeztem, ez megtévesztő lenne, hiszen a fent bemutatott tulajdonságok alapján ezek a rétegek inkább grafitosak.

5.2. Hidrogén- és metánatmoszférában előállított rétegek összehasonlítása

Doktori munkám második feladata volt megvizsgálni, hogy mennyiben változtatja meg a rétegek tulajdonságát, ha a hidrogénezett szénrétegek előállítására nemcsak hidrogén háttérgázt alkalmazok, hanem valamely szénhidrogéngázt. Ehhez tiszta hidrogén-, illetve metánatmoszférában ArF excimerlézer használatával, üvegszerű szén céltárgy segítségével állítottunk elő a-C, illetve a-C:H rétegeket. A kísérletek során az abláló lézertény foltmérete $0,3 \text{ mm}^2$ volt, az átlagos energiasűrűség pedig 8 J/cm^2 , a rétegek 6000 impulzussal készültek. A kamrában a nyomás a háttérgáz bevezetése előtt $\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ volt. A háttérgáz nyomását 10^{-2} és 50 Pa között változtattuk. Vizsgáltam a rétegek kötősszerkezetét és optikai tulajdonságait. Mindezek a tulajdonságok mindkét háttérgáz nyomásának növelésével szisztematikusan változtak. Az ugyanolyan nyomás mellett, de eltérő gázban készült rétegek eltéréseket főleg a szén-hidrogén kötéseikben, illetve vastagságukban mutattak. A tulajdonságok szisztematikus változását, illetve az eltéréseket mutatom be a következőkben.

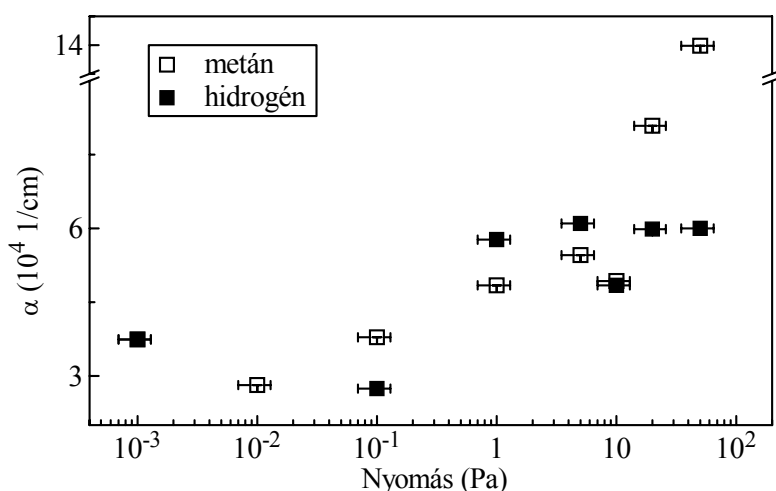
A különböző metán-, illetve hidrogénnyomások mellett készült rétegek szén-hidrogén kötéseinek vizsgálatára azok infravörös transzmissziós spektrumait használtam, melyek a 27. ábrán láthatók.



27. ábra: A különböző a) hidrogén- és b) metánnnyomás mellett készült rétegek infravörös transzmissziós spektruma. A láthatóság miatt a spektrumok egymáshoz képest el vannak tolvá.

Mindkét gázkörnyezet esetén a rétegek infravörös transzmissziós spektruma a nyomás növekedésével sajátos változáson megy keresztül. A spektrumok legfőbb vonása, hogy a nyomás növekedésével a rétegek transzmissziója a 2800-3100 1/cm-es tartományban csökken. A

különböző összetételű atmoszférában készült rétegek infravörös transzmissziós spektrumai a transzmisszió csökkenés tényét tekintve hasonlóak. Az áteresztő képesség csökkenése arra utal, hogy ebben a hullámszám tartományban egy széles abszorpciós sáv alakul ki. A nyomás növekedésével kiderősödő abszorpciós sáv ott jelenik meg, ahol a szén-hidrogén kötések rezgésiéhez tartozó elnyelési sávok is megtalálhatók (ld.: 2.4.2.2. fejezet [2]) mutatva, hogy a növekvő nyomások mellett készült rétegek egyre nagyobb mennyiségben tartalmaznak szén-hidrogén kötések. Azaz mindkét gázkörnyezet esetében, a nagyobb nyomásokon leválasztott rétegekben egyre nagyobb mennyiségben található kötött hidrogén. Ezt a megfigyelést számszerűsíti a 28. ábra, ahol a transzmissziós spektrumokból a (18)-es egyenlet alapján számolt abszorbancia spektrumok alapján meghatározott integrált abszorpciós együttható látható. Az integrált abszorpciós együttható a rétegek különböző hullámhosszakon mért abszorpciós együtthatóinak összege, amelyet – az 5.1. fejezetben bemutatottakhoz hasonlóan – ebben az esetben is az abszorpciós sáv alatti terület és a rétegek vastagságának hányadosaként kaptam.



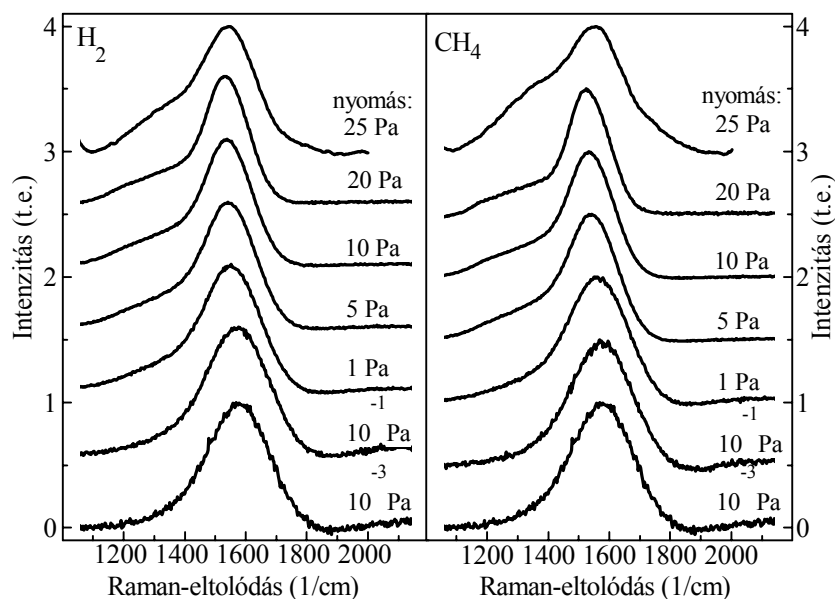
28. ábra: A különböző hidrogén- (\square) és metánnymás (\blacksquare) mellett készült rétegek infravörös tartományra vonatkozó integrált abszorpciós együtthatója.

A spektrumok fejlődésének fent bemutatott hasonlósága mellett, két alapvető különbséget figyelhetünk meg rajtuk. Egyrészt a metánatmoszférában leválasztott rétegek esetén a transzmisszió csökkenése nagyobb hullámszámoknál figyelhető meg, mint a hidrogénatmoszférában leválasztott rétegek esetén. Másrészt a kétféle atmoszférában előállított rétegek spektrumának szerkezete is eltér. A hidrogénatmoszférában készült rétegek spektrumai strukturáltak: bármely nyomás esetén a transzmissziós spektrumban két minimum, azaz az abszorpciós sávban két csúcs figyelhető meg. A metánatmoszférában leválasztott rétegek spektrumában ilyen kitüntetett csúcsokat nem találunk, a spektrum a mérés zajától eltekintve sima.

A szén-hidrogén kötések rezgésiéhez köthető abszorpciós sáv helyzetét, illetve szerkezetét az határozza meg, hogy az abszorpciós sávhoz milyen kötések adnak járulékot. A $\sim 2970 \text{ 1/cm}$

feletti hullámszámokon az sp^2 -CH_n szerkezeti egységek rezgéseinek elnyelési sávjai találhatóak (ld.: 2.4.2.2. fejezet [2]). Ezért az, hogy a metánatmoszférában készült rétegek abszorpciós sávja nagyobb hullámszámokra is kiterjed, arra utal, hogy ezekben a rétegekben ezek a kötéstípusok is megjelennek. A hidrogénatmoszférában leválasztott rétegekben ezek a struktúrák, a nagy hullámszámokon megfigyelhető kicsi abszorpció alapján, nincsenek, vagy csak kis mennyiségben vannak jelen. Ugyanakkor az infravörös spektrumok strukturáltsága alapján ezekben a rétegekben a szén-hidrogén kötések leggyakrabban két szerkezetben fordulnak elő. A csúcsok hullámszámát beazonosítva a leggyakoribb az sp^3 -CH₂, illetve sp^3 -CH szerkezeti egység. A metánatmoszférában készült rétegek spektrumát tekintve azokban nincs ilyen ki-tüntetett struktúra, többféle szerkezeti egység van jelen, amelyek rezgési módusaihoz tartozó elnyelési sávok átfednek.

Az alkalmazott háttérgáz kémiai összetételének a rétegek szén-szén kötéseire gyakorolt hatását a rétegek Raman-spektroszkópiai vizsgálatával követtem nyomon. A különböző metán-, illetve hidrogénnyomások mellett készült rétegek 488 nm-es gerjesztés esetén rögzített egyre normált Raman-spektrumait a 29. ábrán mutatom be. Mind a metán-, mind a hidrogénatmoszférában készült rétegek Raman-spektruma a készítés közben alkalmazott háttérgáz nyomásával szisztematikusan változik. Ez a változás a két alkalmazott atmoszférában készült rétegeket tekintve hasonló. Adott nyomás mellett de eltérő gázkörnyezetben készült rétegek Raman-spektrumai hasonlóak, egyedül a 25 Pa nyomás mellett készült rétegek spektrumai mutatnak jelentősebb eltérést.



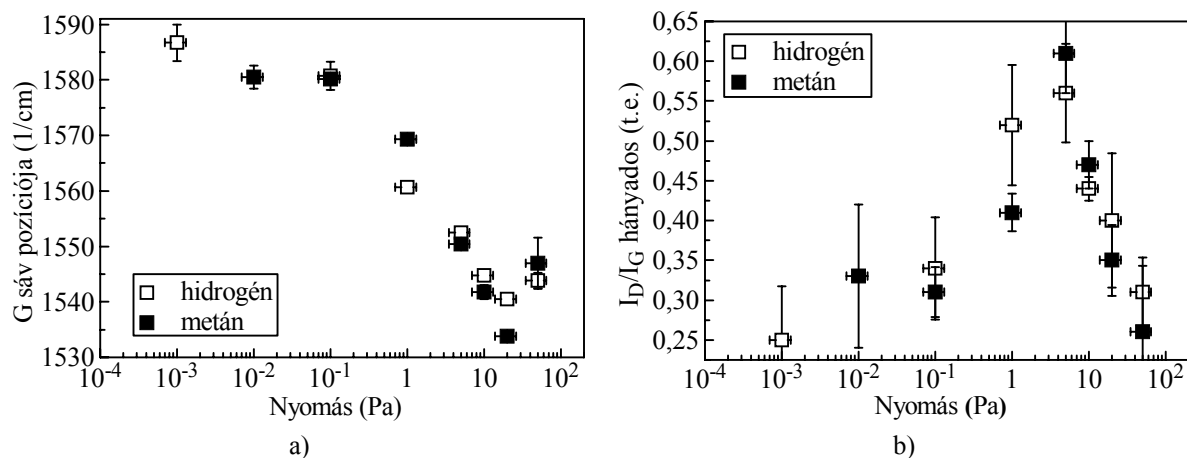
29. ábra: A különböző a) hidrogén- és b) metánnymás mellett készült rétegek 488 nm-es gerjesztés esetén felvett Raman-spektruma. A láthatóság miatt a spektrumok egymáshoz képest el vannak tolva.

A kis nyomásokon ($p < 0,1$ Pa) készült rétegek Raman-spektrumában egyetlen keskeny, szimmetrikus csúcsot láthatunk az 1400-1800 $1/\text{cm}$ -es sávban, melyben a D és G sáv szemmel nem különíthető el. Az ilyen Raman-spektrumok a gyémántszerű rétegek sajátosságai (ld.: 2.4.2.1. fejezet [82]). A nagyobb nyomásokon készült rétegek Raman-spektruma megváltozik, a sáv kisebb Raman-eltolódásoknál jelenik meg, elveszti szimmetriáját. A spektrumon a D és a G sáv, bár még átfednek, már elkülöníthetőek. A D és a G sáv szétválása egyrészt mutatja, hogy a rétegekben az sp^2 hibridizált atomok egyre nagyobb mértékben rendeződnek gyűrűs szerkezetbe. Másrészt az ilyen Raman-spektrumok a hidrogénezett amorf rétegekre jellemzőek (ld.: 2.4.2.1. fejezet [82]). A növekvő nyomás mellett leválasztott rétegeket tekintve a nyomás tovább növelésével a D és G sáv egyre jobban elkülönül.

A spektrumok pontosabb értelmezéséhez a spektrumokon megfigyelhető sávot két Gauss-görbe segítségével D, illetve G sávokra bontottam. Az analízis eredményeit a VIII. táblázatban foglaltam össze. A táblázat adatai közül a G sáv pozícióját és a két sáv intenzitásának hányadosát a 30. ábrán mutatom be a rétegek készítésekor alkalmazott nyomás függvényében.

p (Pa)	D sáv				G sáv				I_D/I_G	
	poz. ($1/\text{cm}$)		szélesség ($1/\text{cm}$)		poz. ($1/\text{cm}$)		szélesség ($1/\text{cm}$)		H_2	CH_4
	H_2	CH_4	H_2	CH_4	H_2	CH_4	H_2	CH_4		
0,01	1442 \pm 4	1444 \pm 15	242 \pm 25	360 \pm 20	1586 \pm 3	1580 \pm 2	188 \pm 7	188 \pm 6	0,26 \pm 0,07	0,33 \pm 0,09
0,1	1424 \pm 10	1433 \pm 7	250 \pm 20	370 \pm 2	1581 \pm 3	1580 \pm 1	187 \pm 8	198 \pm 2	0,34 \pm 0,06	0,31 \pm 0,03
1	1370 \pm 2	1372 \pm 8	323 \pm 20	320 \pm 15	1560 \pm 1	1570 \pm 1	179 \pm 2	190 \pm 3	0,52 \pm 0,08	0,41 \pm 0,02
5	1359 \pm 2	1377 \pm 14	294 \pm 17	50 \pm 20	1552 \pm 1	1550 \pm 1	164 \pm 1	154 \pm 1	0,56 \pm 0,06	0,61 \pm 0,05
10	1341 \pm 3	1338 \pm 10	250 \pm 5	250 \pm 20	1544 \pm 1	1542 \pm 1	152 \pm 1	147 \pm 3	0,44 \pm 0,01	0,47 \pm 0,03
20	1350 \pm 10	1312 \pm 3	257 \pm 20	220 \pm 18	1540 \pm 1	1534 \pm 1	137 \pm 2	141 \pm 3	0,40 \pm 0,08	0,35 \pm 0,04
50	1323 \pm 10	1304 \pm 15	180 \pm 6	175 \pm 12	1544 \pm 1	1547 \pm 5	181 \pm 8	227 \pm 25	0,31 \pm 0,04	0,26 \pm 0,08

VIII. táblázat: A 29. ábrán látható Raman-spektrumok Gauss-görbék segítségével történő felbontásának eredménye: a D, illetve G sávok helyzete és szélessége, és a két sáv intenzitásának hányadosa (I_D/I_G). p jelöli a rétegek elkészítéséhez használt nyomást.



30. ábra: A különböző hidrogén- (üres szimbólum) és metánnnyomás (telt szimbólum) mellett készült rétegek Raman-spektrumaiban a) a G sáv pozíciója, és b) a D és G sáv teljes intenzitásának hányadosa a nyomás függvényében.

A táblázat és a grafikon szerint a kis nyomásokon ($p < 0,1$ Pa) készült rétegek G sávja nagy Raman-eltolódásoknál (~ 1580 $1/\text{cm}$) található, miközben a D és a G sáv intenzitásának hányadosa alacsony ($\sim 0,3$). Megállapítható tehát, hogy a kis nyomásokon készült rétegek függetlenül a vizsgált gázkörnyezet összetételétől gyémántszerűek. A közepes nyomásokon ($0,1 \text{ Pa} < p < 10 \text{ Pa}$) készült, és már hidrogént is tartalmazó rétegek Raman-spektrumában a G sáv kisebb Raman-eltolódásoknál figyelhető meg, miközben a D és G sáv intenzitásának hányadosa megnő. Az ilyen spektrumok a grafitszerű a-C:H rétegekre jellemzők, ezért elmondható, hogy a vizsgált gázkörnyezetek kémiai összetételétől függetlenül a közepes nyomáson készült rétegek hidrogénezett grafitos (GLCH) rétegek. A nyomás 10 Pa fölé növelésével a G sáv kisebb hullámszámoknál (~ 1540 $1/\text{cm}$) található, bár a legnagyobb 50 Pa nyomás mellett készült réteg esetén a G sáv helyzete kismértékben a magasabb hullámszámok felé tolódik. A D és G sáv intenzitásának hányadosa ugyanakkor a nyomás növelésével folyamatosan csökken. Az ilyen Raman-spektrumok nagy hidrogéntartalmú polimerszerű a-C:H (PLCH) rétegekre jellemzők (lásd 2.4.2.1. alfejezet [82]).

A rétegek kötősszerkezetéről az infravörös és Raman-spektrumaik alapján tehát a következők mondhatók el. A vizsgált háttérgázok esetén a rétegek szén-szén kötősszerkezete alapvetően az alkalmazott háttérgáz nyomásától függ. A kis nyomáson ($p < 0,1 \text{ Pa}$) készült rétegek hidrogénmentes gyémántszerű rétegek. A közepes nyomásokon készült rétegek mindkét háttérgáz esetén hidrogénezett grafitszerű szén, míg a legnagyobb, 10 Pa -nál nagyobb nyomásokon polimerszerű rétegek készíthetők. A vizsgált háttérgázok esetén a háttérgáz kémiai minősége alapvetően a szén-hidrogén kötések típusát befolyásolja. A közepes és nagy nyomású metánatmoszférában készült rétegekben a hidrogén atomok változatos szerkezeti egységekben fordulnak elő, nincs kitüntetett szerkezeti egység. A közepes és nagy nyomású hidrogénatmoszférában készült rétegekben a hidrogénatomok gyakrabban fordulnak elő $\text{sp}^3\text{-CH}_2$, illetve $\text{sp}^3\text{-CH}$ egységekben.

Mindezek a változások kihatnak a rétegek optikai tulajdonságaira is, melyeket az ellipszometriai mérésekből a Tauc–Lorentz-oszcillátor modell segítségével határoztam meg. A legjobb illeszkedést biztosító paramétereket a IX. táblázatban foglaltam össze. Az illesztési paraméterek, a gázkörnyezet nyomásának változásával, a Raman-spektrumok sajátosságainak megfelelően változnak. Az oszcillátor maximuma (A_{TL}), illetve szélessége (C_{TL}) a kis nyomásokon ($p < 0,1 \text{ Pa}$) készült mintákat tekintve mindkét vizsgált gázkörnyezetben közepes értékeket vesz fel (rendre ~ 20 , illetve $\sim 5 \text{ eV}$). A növekvő nyomás mellett készült mintákat tekintve, az amplitúdó és a kiszélesedés kezdetben megnő, majd visszaesik mindkét gázkörnyezet esetén. Eltérés abban figyelhető meg a két mintasorozatot tekintve, hogy a paraméterek mi-

ilyen mértékben növekszenek, illetve csökkennek, valamint a rétegek abban térnek el, hogy ezek a változások milyen nyomásokon következnek be. Az oszcillátor amplitúdók mindkét atmoszféra esetén ~ 1 Pa nyomásig növekednek, majd a nagyobb nyomásokon visszaesnek. Azonban a hidrogénatmoszférában készült rétegek esetén mind a növekedés, mind az azt követő visszaesés is nagyobb mértékű. Az oszcillátor szélessége a hidrogénatmoszférában készült rétegek esetén az ~ 1 Pa nyomás mellett készült réteg esetén a legnagyobb, e fölött a nyomás felett készült rétegeket tekintve a szélesség a nyomás növelésével csökken. A metánban készült rétegek esetén a szélesség maximális értékét a 20 Pa-on készült réteg esetén éri el, majd a szélesség az 50 Pa-os minta esetén esik csak vissza.

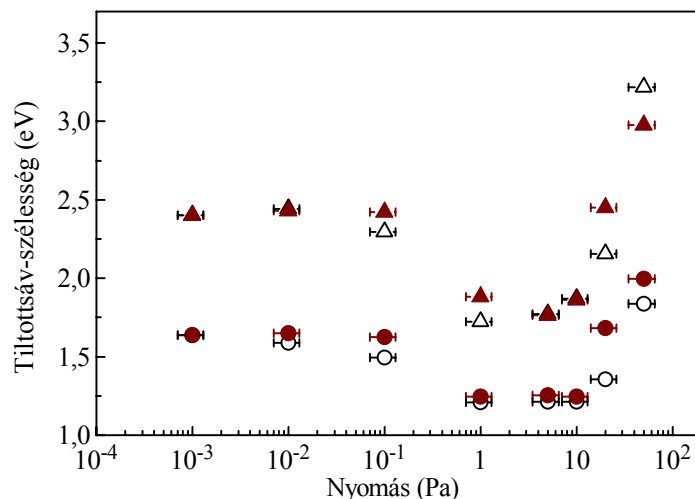
CH ₄									
<i>p</i> (Pa)	<i>MSE</i>	<i>d_l</i> (nm)	<i>A_{TL}</i>	<i>E_{TL}</i> (eV)	<i>C_{TL}</i> (eV)	<i>E_{TLG}</i> (eV)	<i>d₂</i> (nm)	<i>Asp³</i>	<i>E_{04TL}</i> (eV)
0,001	14,82	97,51±0,05	22±0,5	5,36±0,04	4,8±0,1	1,64±0,01	1,26±0,02	475±2	2,4
0,01	16,91	89,527±0,05	20±0,5	5,22±0,03	4,7±0,1	1,65±0,01	1,79±0,03	490±2	2,43
0,1	14,31	76,027±0,04	22,6±0,5	5,47±0,03	4,9±0,09	1,63±0,01	1,30±0,02	465±2	2,42
1	11,41	85,38±0,04	27,9±0,6	5,49±0,04	6,7±0,1	1,247±0,007	1,62±0,02	376±2	1,88
5	10,81	152,91±0,06	23,9±0,4	4,51±0,03	7,3±0,1	1,252±0,004	2,33±0,02	290±2	1,77
10	8,613	167,67±0,05	19,7±0,3	5,1±0,04	7,7±0,1	1,243±0,003	1,32±0,02	208±1	1,86
20	11,8	176±0,07	14,9±0,3	5,79±0,05	7,9±0,2	1,681±0,004	1,83±0,05	162±1	2,45
50	41,82	147,2±0,2	7,7±0,4	5,37±0,07	5±0,3	2±0,02	2,4±0,2	167±1	2,98

H ₂									
<i>p</i> (Pa)	<i>MSE</i>	<i>d_l</i> (nm)	<i>A_{TL}</i>	<i>E_{TL}</i> (eV)	<i>C_{TL}</i> (eV)	<i>E_{TLG}</i> (eV)	<i>d₂</i> (nm)	<i>Asp³</i>	<i>E_{04TL}</i> (eV)
0,001	14,82	97,51±0,05	22±0,5	5,36±0,04	4,8±0,1	1,64±0,01	1,26±0,02	474±2	2,4
0,01	15,23	93,59±0,05	21,1±0,5	5,48±0,04	4,8±0,1	1,59±0,01	1,53±0,02	473±2	2,44
0,1	13,3	84,02±0,04	21,8±0,4	5,35±0,03	4,93±0,08	1,494±0,009	1,27±0,02	455±2	2,3
1	11,54	103,4±0,05	31,2±0,6	5,1±0,04	8±0,2	1,21±0,005	1,63±0,02	332±2	1,72
5	15,39	109,24±0,06	23,5±0,5	4,75±0,03	6,9±0,1	1,211±0,006	0,94±0,03	295±2	1,77
10	12,48	119,86±0,05	18,4±0,3	4,96±0,02	6,49±0,09	1,212±0,005	1,07±0,03	243±1	1,87
20	13,48	109,45±0,05	11,7±0,2	4,85±0,02	5,31±0,06	1,357±0,006	0,61±0,04	212,3±0,7	2,16
50	10,84	90,73±0,05	3,6±0,07	4,89±0,01	2,8±0,03	1,84±0,01	2,51±0,09	190,8±0,3	3,22

IX. táblázat: A különböző nyomású metán- és hidrogénatmoszférában készült rétegek legjobb illesztést biztosító Tauc–Lorentz-oszcillátor paraméterei. A jelölések sorrendben: *p* nyomás, *MSE* az illesztés átlagos négyzetes eltérése, *d_l* rétegvastagság, *A_{TL}* az oszcillátor amplitúdója, *E_{TL}* az oszcillátor energiája, *C_{TL}* az oszcillátor szélessége, *E_{TLG}* az oszcillátor tiltottsáv-szélessége, *d₂* a felületi érdesség vastagsága, *A_{sp³}* az sp³ hibridizációjú atomok abszorpcióját leíró oszcillátor amplitúdója, *E_{04TL}* a Tauc–Lorentz-modell alapján meghatározott optikai tiltottsáv-szélesség.

A fenti paraméterek változása mellett a modellből meghatározott tiltottsáv-szélesség is szisztematikusan változik a rétegek leválasztásához használt nyomással. Ezt a változást a 31. ábrán mutatom be. Az ábrán feltüntettem az extinkciós együtthatók segítségével meghatározott optikai tiltottsáv-szélességeket (*E_{04TL}*) is. Bármelyik gázkörnyezetet tekintjük a kis nyomások (*p* < 0,1 Pa) mellett készült rétegek tiltottsáv-szélessége nagy, összhangban azzal, hogy ezek a rétegek gyémántszerűek a Raman-spektrumok alapján. A növekvő nyomás mellett készült rétegek tiltottsáv-szélessége 0,1 Pa nyomás felett lecsökken, jelezve, hogy az sp² hibridizált szénatomok száma csökken. Nagy nyomásokon (*p* > 10 Pa) készült minták esetén mind-

két gázkörnyezetben a tiltotsáv-szélesség növekedése figyelhető, ami egyrészt az sp^2 hibridizált szénatomok számában megfigyelhető csökkenés következménye, másrészt a rétegek polimeres jellegének következménye.

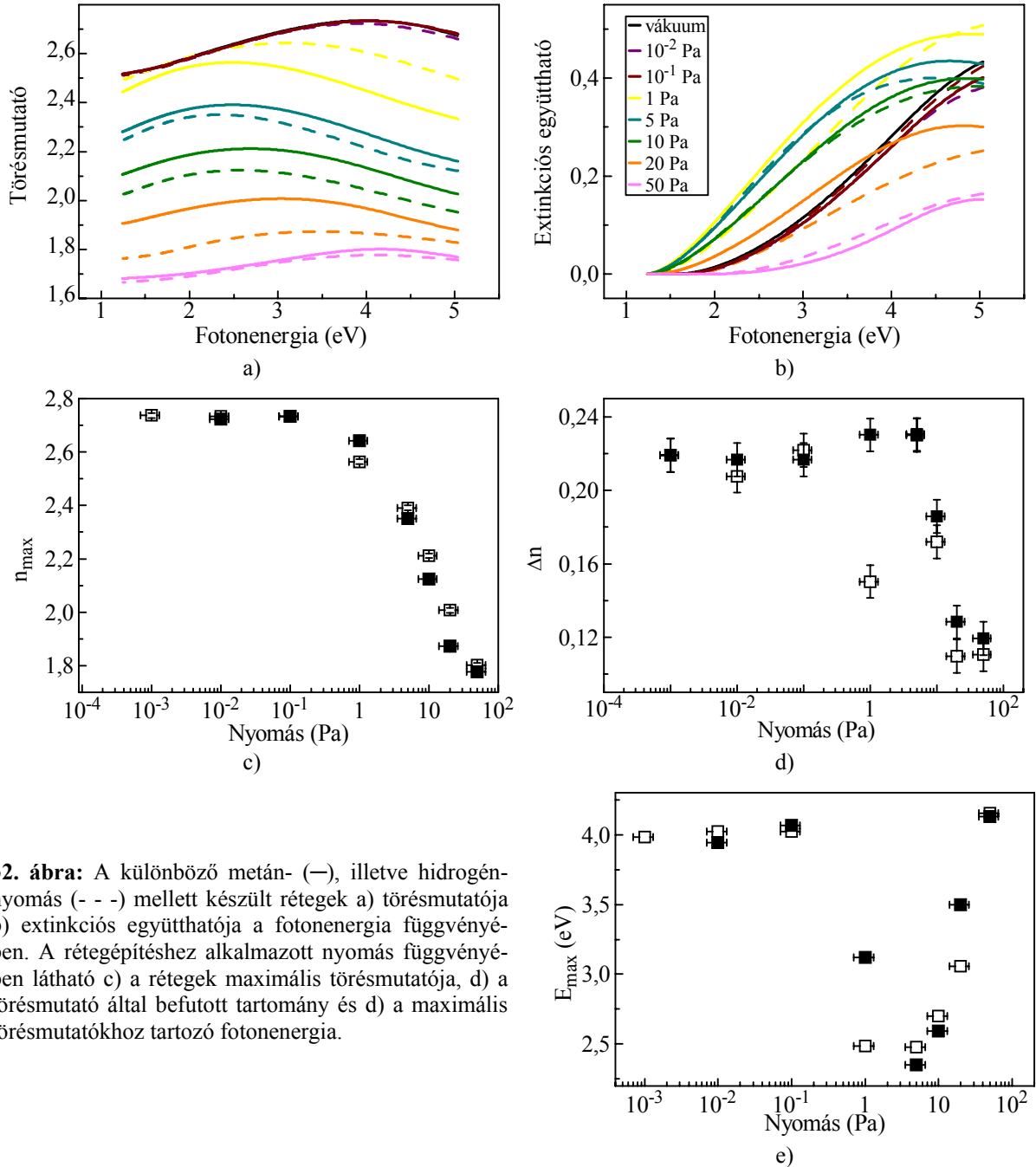


31. ábra: A különböző hidrogén- (fekete, üres szimbólumok), illetve metánnymások (bordó, teli szimbólumok) alkalmazásával készült rétegek Tauc–Lorentz-oszcillátorral meghatározott tiltotsáv-szélessége (körök), illetve E_{04TL} tiltott sáv szélessége (háromszögek) a rétegek előállításához alkalmazott nyomás függvényében.

Tauc–Lorentz-oszcillátor paramétereinek fent bemutatott változása – figyelembe véve az oszcillátor helyzetét és a tiltotsáv-szélesség változását – arra utal, hogy a π kötések gerjesztéséhez kötődő optikai folyamatok közepes nyomásokon egyre jelentősebb járulékot adnak a dielektromos állandó képzetes részéhez mindkét gázkörnyezetben készült rétegekben. Ez a megfigyelés összhangban van azzal, hogy a közepes nyomások mellett készült rétegekben a Raman-spektrumok alapján megnő az sp^2 hibridizált szénatomok száma. A legnagyobb nyomásokon ugyanakkor a π kötések gerjesztése kevesebb járulékot ad a dielektromos állandóhoz, összhangban az sp^2 hibridizációjú atomok számának Raman-spektrumok által jelzett csökkenésével. A megfigyelt eltérések arra utalhatnak, hogy a hidrogénatmoszférában készült rétegekben bár közepes nyomásokon (1 Pa) nagyobb a π kötések járuléka, azonban a legnagyobb nyomásokon ez a járulék kisebb, mint a metánatmoszférában készült rétegek esetén.

Az illesztés segítségével meghatározott törésmutatók, illetve extinkciós együtthatók fotonenergia-függése a 32. ábrán látható. A törésmutató diszperziók mindkét gázkörnyezetben készült rétegek esetén maximumot mutató görbével jellemezhetők. A törésmutató által befutott tartomány a nyomás változásával a két atmoszféra esetén hasonlóan változik. A nyomás növekedésével a törésmutatók egyre kisebb értékek felé tolódnak, illetve a törésmutató a nyomás növekedésével egyre kisebb szélességű tartományban változik, azaz egyre kisebb mértékű diszperziót mutat. Ugyanakkor a nyomás változásával az anomális és normális disz-

perzióval jellemezhető fotonenergia-tartományok aránya is változik. Ezeket a változásokat szemlélteti a 32. c) és d), illetve e) ábra, ahol a minták elkészítéséhez használt nyomások függvényében láthatók a maximális törésmutatók (n_{max}), és a maximális és minimális törésmutatók különbsége (Δn), illetve a maximális törésmutatókhoz tartozó fotonenergia (E_{max}). Alapvető eltérés a két mintasor esetén abban figyelhető meg, hogy a közepes nyomások tartományában, a hidrogénatmoszférában készült rétegek törésmutatói nagyobb értékeket vesznek fel.



32. ábra: A különböző metán- (—), illetve hidrogénnyomás (---) mellett készült rétegek a) törésmutatója b) extinkciós együtthatója a fotonenergia függvényében. A rétegépítéshez alkalmazott nyomás függvényében látható c) a rétegek maximális törésmutatója, d) a törésmutató által befutott tartomány és d) a maximális törésmutatókhoz tartozó fotonenergia.

Az extinkciós együtthatók fotonenergia-függését a 32. b) ábra mutatja. Bármely gázkörnyezetben készült rétegeket tekintve az extinkciós együttható kis fotonenergiákon kis értéke-

ket vesz fel, mely érték a fotonenergia növelésével növekszik. A rétegek alapvetően a növekedés mértékében és az extinkciós együttható nagy fotonenergiákon felvett értékében térnek el. Mindkét gázkörnyezetben készült mintasort tekintve a következők szerint változnak a nyomás növelésével az extinkciós együtthatók. A kis nyomások ($p < \sim 0,1$ Pa) mellett készült rétegek esetén az extinkciós együttható értéke kis fotonenergiákon közel nulla, innen növekszik meredeken magas értékekre ($k \sim 0,4$). A közepes nyomásokon leválasztott rétegek extinkciós együtthatója még kis fotonenergiákon sem éri el a nullát, és nagy fotonenergiákon nagy értékeket vesz fel ($k \sim 0,5$). A legnagyobb nyomások ($p > \sim 10$ Pa) mellett előállított rétegek extinkciós együtthatója kis fotonenergiákon kicsi, közel nulla. Erről az értékről csak kismértékben növekszik a fotonenergia növelésével, és az ultraibolya tartomány felé közeledve sem ér el nagy értékeket ($k < \sim 0,2$).

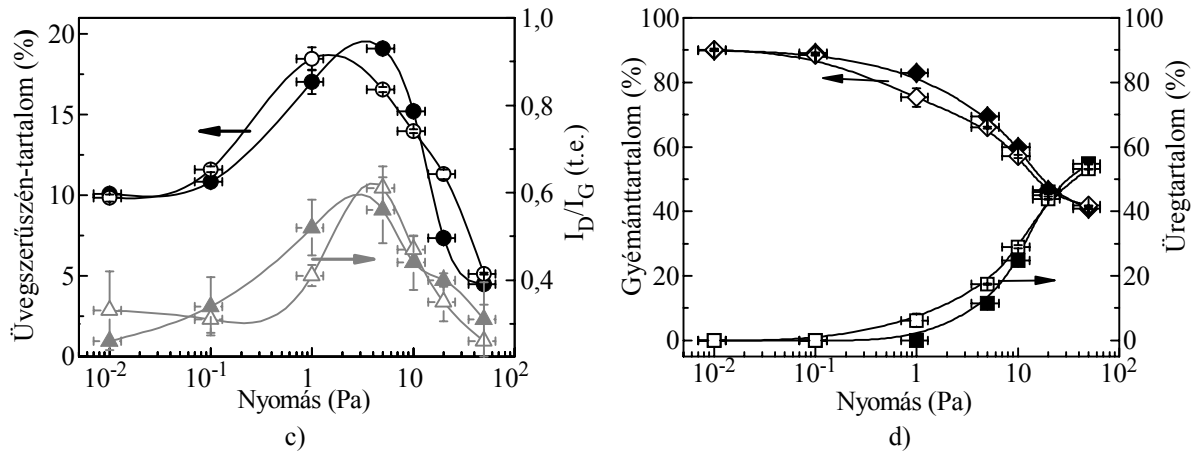
A rétegeken mért ellipszogramok kiértékelésére a Lee által javasolt EMA modellezést (ld.: 2.3.4. fejezet, [78]) használva a X. táblázatban összefoglalt eredményekre jutottam. A táblázat alapján ez a modellezés – az 5.1. fejezetben bemutatottakhoz hasonlóan – a Tauc–Lorentz-oszcillátorhoz képest jóval kevésbé pontosan írja le a minták törésmutatójának diszperzióját.

$p(\text{Pa})$	MSE		$d(\text{nm})$		$Gy\text{-tartalom } (\%)$		$\ddot{U}\text{-Sz-tartalom } (\%)$		$\ddot{U}\text{-tartalom } (\%)$	
	H_2	CH_4	H_2	CH_4	H_2	CH_4	H_2	CH_4	H_2	CH_4
0,001	121,7		105,7 \pm 0,08		89,6 \pm 0,1		10,4 \pm 0,1		0	
0.01	119	116,1	104,43 \pm 0,08	99,6 \pm 0,08	90 \pm 0,08	90 \pm 0,1	10 \pm 0,08	10 \pm 0,1	0	0
0.1	104,9	95,79	93,02 \pm 0,08	88,6 \pm 0,07	88,1 \pm 0,1	89,4 \pm 0,1	11,9 \pm 0,1	10,6 \pm 0,1	0	0
1	178,6	130,4	109,8 \pm 0,4	95,3 \pm 0,1	76,5 \pm 0,5	83,5 \pm 0,2	19,2 \pm 0,2	16,5 \pm 0,2	4,3 \pm 0,4	0
5	185,4	183,9	121,8 \pm 0,6	157,3 \pm 0,7	66,1 \pm 0,6	69,5 \pm 0,7	16,4 \pm 0,2	19,1 \pm 0,3	17,5 \pm 0,6	11,4 \pm 0,6
10	168,3	198,7	132,02 \pm 0,7	171,3 \pm 0,96	56,7 \pm 0,5	60,1 \pm 0,5	13,9 \pm 0,2	15,1 \pm 0,2	29,4 \pm 0,5	24,8 \pm 0,5
20	120,5	194,6	128,8 \pm 0,5	189,1 \pm 1	45,3 \pm 0,3	47,1 \pm 0,56	11,0 \pm 0,1	7,3 \pm 0,1	43,7 \pm 0,3	45,6 \pm 0,5
50	57,14	164	104,2 \pm 0,2	170,8 \pm 0,7	41,8 \pm 0,1	42,3 \pm 0,3	5,1 \pm 0,06	4,4 \pm 0,1	53,1 \pm 0,1	53,3 \pm 0,3

X. táblázat: Az EMA illesztés eredményei. A jelölések sorrendben: p a nyomás, MSE az illesztés átlagos négyzetes eltérése, d rétegvastagság, $Gy\text{-tartalom}$ az sp^3 hibridizált fázis térfogathányada, $\ddot{U}\text{-Sz-tartalom}$ az sp^2 hibridizált fázis térfogathányada.

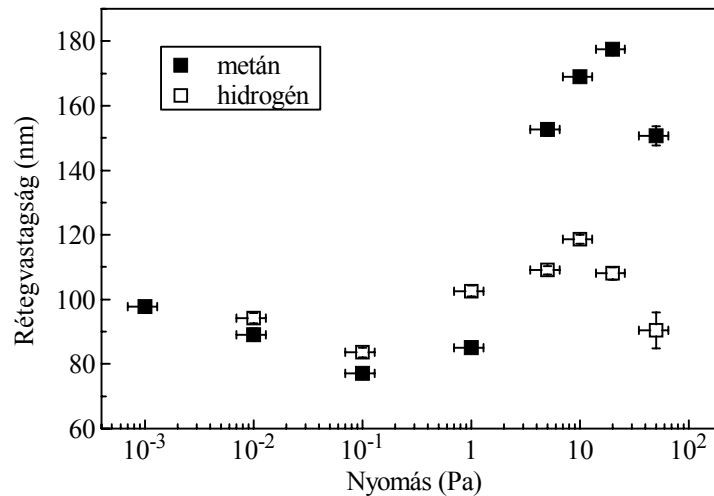
A két mintasorozaton nyert eredményeket a 33. ábra segítségével hasonlíthatjuk össze. Megállapítható, hogy az illesztés segítségével becsült sp^2 , illetve sp^3 hibridizált szénatom térfogathányadok a két különböző atmoszférában készült mintasor esetén hasonló tendenciákat mutatnak. A kis nyomásokon ($p < 0,1$ Pa) készült rétegek esetén a gyémánttartalom $\sim 90\%$, az üvegszerű-széntartalom 10% körül változik. A közepes nyomások mellett készült rétegek esetén a gyémánttartalom csökken, ugyanakkor az üvegszerűszén-tartalom növekszik. A nagy nyomások ($p > 10$ Pa) alkalmazásával leválasztott rétegek gyémánttartalma 40% körül változik, miközben az üvegszerűszén-tartalom tovább csökken. Ezen rétegek ellipszogramjainak illesztéséhez szükség volt a modell kiegészítésre, a rétegeket gyémánt, üvegszerű szén és levegő (üreg) keverékeként lehetett leírni. Az üregtartalom nagy nyomások mellett válik jelen-

tóssé, és a nyomás növekedésével nő. A 33. a) ábra alapján az is megállapítható, hogy az EMA illesztés által jelzett üvegszerűszen-tartalmak változása összhangban van a Raman-spektrumok analíziséből származó I_D/I_G hányadosok változásával. Ennek háttérében az áll, hogy mindkét mennyiség a rétegekben található sp^2 hibridizált szénatom számának változását jelzik. Eltérést a két mintasort tekintve abban figyelhetünk csak meg, hogy az üvegszerűszen-tartalom mely nyomásokon éri el maximumát. Ez a hidrogéngázban készült rétegek esetén már 1 Pa-on megtörténik, míg a metánatmoszférában készült rétegeknél 5 Pa értéknél figyelhető meg a maximum.



33. ábra: A különböző hidrogén- (nyitott szimbólumok), illetve metánnymás (teli szimbólumok) mellett készült rétegek effektív közeg közelítés alapján meghatározott a) üvegszerűszen- (●), b) gyémánt- (◆), illetve üregtartalma (■). Az összehasonlítás megkönnyítése érdekében az a) ábrán halványszürke szimbólumokkal (▲) a Raman-spektrumok alapján meghatározott I_D/I_G hányadosokat is feltüntettem.

Az ellipszometriai mérések alapján elmondható, hogy a kétféle háttérgázban készült rétegek optikai tulajdonságai a nyomás növelésével hasonló módon változnak. Jelentős eltérést akkor figyelhetünk meg a két mintasor között, ha az ellipszometriai mérések eredményeként meghatározott rétegvastagságokat hasonlítjuk össze (34. ábra).



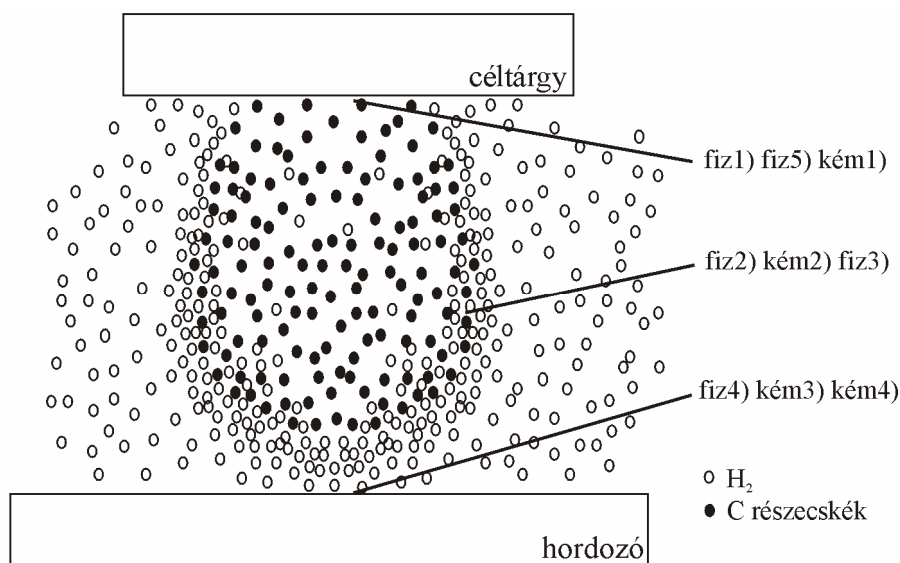
34. ábra: A különböző hidrogén- és metánnymás mellett készült rétegek ellipszometriai mérésből meghatározott vastagsága.

Az ábra alapján megállapítható, hogy a nyomás változásával a rétegvastagságok ugyan hasonló módon változnak, de a közepes nyomásokon a rétegvastagságok a kétféle háttérgázban leválasztott rétegek esetén jelentősen eltérnek. A kis nyomásokon készült rétegek vastagsága közel azonos, az alkalmazott impulzusenergia kismértékű ingadozásának megfelelően szórnak az értékek. A közepes nyomások mellett a rétegek vastagsága megnő, azonban míg a hidrogénatmoszférában leválasztott rétegek esetén a vastagságok csak 1,2-szeresükre nőnek, addig a metánatmoszférában készült rétegek esetén ez a növekedés több, mint másfélszeres. A nagy nyomásokon a rétegek vastagsága mindkét háttérgáz esetén körülbelül ugyanolyan mértékben visszaesik (a legnagyobb nyomás mellett készült réteg vastagsága a maximális rétegvastagság 85, illetve 76 %-a a metán-, illetve a hidrogénatmoszféra esetén).

Összegzés: Összességében elmondható, hogy a metán- és hidrogénatmoszférák kémiai minőségétől függetlenül a nyomás változtatásával alapvetően három rétegtípus állítható elő. A réteg típusát alapvetően a háttérgáz nyomása és – a vizsgált hidrogén- és metánatmoszféra esetén – nem azok kémiai összetétele határozza meg. Így mindkét atmoszférában kis, közepes és nagy nyomásokon rendre gyémántszerű, hidrogénezett grafitszerű és polimerszerű rétegek állíthatók elő. Jelentős különbség a rétegek szén-hidrogén kötés típusaiban és vastagságaiban figyelhető meg. Míg a hidrogénben leválasztott rétegek esetén van két olyan szén-hidrogén kötéstípus, amely gyakrabban fordul elő a szerkezetben, addig metán esetén nem figyelhető meg ilyen kitüntetett szerkezet. Továbbá a metánban közepes és nagy nyomásokon leválasztott rétegek vastagsága számottevően meghaladja a hidrogénben, azonos körülmények között leválasztott rétegekét.

5.3. A reaktív PLD folyamatainak áttekintése és értelmezése a hidrogént tartalmazó háttérgázban leválasztott a-C(:H) rétegek kísérleti eredményei alapján

Ebben a fejezetben az 5.1. és 5.2. fejezet kísérleti eredményei alapján levont következtetéseket, illetve az ott tapasztaltak kvalitatív magyarázatát mutatom be. A két fejezet alapján megállapítottam, hogy ha üvegszerű szén céltárgyból, illetve nagy tisztaságú grafit céltárgyból hidrogén- vagy metánatmoszférában állítunk elő hidrogénezett szénrétegeket, akkor kis nyomásokon gyémánszerű rétegek, közepes nyomásokon hidrogénezett grafitszerű, nagy nyomásokon pedig hidrogénezett polimerszerű rétegek állíthatók elő. A 2.1. és 2.2. fejezetben összefoglaltak alapján, mely szerint az a-C és a-C:H rétegek tulajdonságait a réteget építő részecskék, azaz a plazma kémiai összetétele, kinetikus energiája szabja meg, a rétegek típusának ilyen változása arra utal, hogy a különböző nyomásokon a plazma összetétele, energiája eltérő. Ennek hátterében mint látni fogjuk az áll, hogy különböző nyomásokon a PLD különböző részfolyamatai különböző mértékben járulnak hozzá a rétegek kialakításához. A részfolyamatok egy célszerű csoportosítása a 35. ábrán látható.



35. ábra: A PLD fizikai és kémiai részfolyamatai hidrogénatmoszféra és szén céltárgy esetén: fiz1) anyag eltávolítás, az anyagfelhő kialakulása, fiz2) az anyagfelhő kitágulása, fiz3) az anyagfelhő és a háttérgáz részecskéi közötti ütközések, fiz4) rétegépülés a hordozón, fiz5) és a céltárgy felszínén, kém1) a lézeres felfűtés során a céltárgy felszínén lezajló kémiai reakciók kém2) kémiai reakciók az anyagfelhő és a háttérgáz részecskéi között kém3) és kém4) réteg felszínén lejátszódó kémiai reakciók, úgymint leválasztás és marás.

A folyamatok egy része fizikai, más része kémiai jellegű. A fizikai folyamatok, a 35. ábra jelöléseivel a következők: fiz1) anyag eltávolítás, az anyagfelhő kialakulása, fiz2) az anyagfelhő kitágulása, fiz3) az anyagfelhő és a háttérgáz részecskéi közötti ütközések, fiz4) réteg-

épülés a hordozón fiz5) és a céltárgy felszínén. A kémiai reakciókat célszerű az alapján csoportosítani, hogy azok hol zajlanak le. A reakciók végbemehetnek a céltárgy felszínén, a gáz-környezetben és a hordozó felszínén. Ezek alapján a következő kémiai részfolyamatokat célszerű megkülönböztetni: kém1) céltárgy hidrogéneződése a lézeres felfűtés során kém2) kémiai reakciók az anyagfelhő és a háttérgáz részecskéi között kém3) réteg felszínén anyagleválasztást eredményező kémiai reakciók és kém4) a réteg felszínén elhelyezkedő sp^2 hibridizációjú szénatomok preferált marása. Az anyageltávolítás, az anyagfelhő kialakulása és kitágulása, valamint a rétegépülés a PLD folyamatai, a többi folyamat a jelenlévő hidrogénatmoszféra, azaz a reaktív PLD következménye.

A különböző részfolyamatok eltérő hatással vannak a plazmára, a kialakuló réteg tulajdonságaira. A folyamatok egy része a rétegek gyémántos tulajdonságát segíti elő azáltal, hogy a folyamatok során atomos hidrogén keletkezik, ami révén megkezdődik az sp^2 hibridizációjú szénatomok preferált marása (kém4). Ezek a folyamatok a következők: a hidrogénatomok és ionok számát legnagyobb mértékben növelő részfolyamat, az anyagfelhő és a háttérgáz részecskéi között lezajló nagy energiájú ütközések (fiz3), amelyek során a hidrogénmolekulák felbomlanak és gyorsulnak. Kisebb mértékben növeli a hidrogénatomok számát a céltárgyra kirakódó réteg (fiz5) és a céltárgy esetleges hidrogéneződése (kém4). Az utóbbi két folyamat miatt már maga a céltárgy is tartalmazhat hidrogént, ami a többszörös ablációt követően atomos hidrogén formájában jelenhet meg az anyagfelhőben.

A grafitos tulajdonságok kialakulását segítik elő azok a folyamatok, amelyek révén a rétegépítő szénrészecskék (szénionok, -atomok, -molekulák, -gyökök) kisebb sebességgel, kisebb kinetikus energiával érik el a hordozót. A kisebb sebesség okát az anyagfelhő és a háttérgáz részecskéi között lezajló nagy energiájú ütközésekben kell keresnünk (fiz3). Ezek egyrészt az anyagfelhő részecskéit lassítják, másrészt a háttérgáz részecskéit gyorsítják. Az utóbbi folyamat a grafitos tulajdonságok kialakulását tekintve akkor játszik fontos szerepet, ha a háttérgáz molekulái tartalmaznak szenet, hiszen ilyenkor ezek a molekulák, gyökök is rétegépítővé válnak. A lelassított szénplazma részecskéi, illetve a felgyorsított szén tartalmazó háttérgáz részecskéi a szénplazma részecskéinek kezdeti sebességéhez képest kisebb sebességgel rendelkeznek, azaz a réteget építő atomok mozgási energiája csökken. A kisebb mozgási energiájú részecskék másként hatnak kölcsön az épülő réteg felszínével, mint a nagy mozgási energiájú részecskék. Míg utóbbiak behatolnak a felszín alá, addig előbbieket csak a felületre képesek bekötni, és ott felveszik az energetikailag kedvezőbb sp^2 hibrid állapotukat (2.1.2.2. fejezet, [2]). A gázfázisú ütközések miatt egy kevésbé tömör, főleg sp^2 hibridizált szénatomok alkotta réteg jön létre.

A rétegek tulajdonságait a polimerek tulajdonságai felé eltoló folyamatok eredményeként nagy mennyiségű kötött hidrogént tartalmazó, szén-hidrogén kötésekben gazdag rétegek jönnek létre. Ez egyrészt az anyagfelhő és a háttérgáz részecskéi között lezajló ütközések (fiz3) során, az épülő réteg felé lökött, hidrogént tartalmazó háttérgáz részecskék révén valósul meg. Másrészt a gázfázisú ütközések során fellépő gázfázisú reakciókban (kém2) keletkező szén-hidrogényökök beépülése révén.

A fentiek alapján mindhárom tulajdonság kialakulásáért felelős folyamatot jelentősen befolyásolja, meghatározza a háttérgáz és a plazma részecskéi között lezajló ütközések száma, hiszen ez határozza meg a keletkező atomos hidrogén mennyiségét, a rétegépítő részecskék sebességének csökkenését, illetve az épülő réteget elérő hidrogénatomok, -ionok és szénhidrogényökök számát. Az ütközésszámtól való függést tükrözik az 5.1. és 5.2. fejezetben bemutatott kísérleti eredmények is. Az ütközések számát az ütközésben résztvevő részecskék Λ szabad úthosszával jellemezhetjük, melyet alapvetően a háttérgáz nyomása szab meg:

$$\Lambda = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot p}, \quad (22)$$

ahol k a Boltzman állandó, T az abszolút hőmérséklet, d a részecskék effektív átmérője. Természetesen ez a képlet a konstans hőmérséklet és nyomás miatt csak durva becslést ad a szabad úthosszra, hiszen mindkét mennyiség jelentősen változik térben és időben az anyagfelhő kiterjedése során. Fontos továbbá megjegyezni, hogy kis ütközésszámok esetén a két ütközés között megtett út hosszát alapvetően a szénhidrogéngáz és nem a szén anyagfelhő állapota határozza meg. A XI. táblázatban a Q ütközésszám nagyságrendjét a céltárgy-hordozó távolság és a becsült átlagos szabad úthossz alapján adom meg.

p (Pa)	Λ_{H_2} (mm)	Q_{H_2}	Λ_{CH_4} (mm)	Q_{CH_4}
0,0004	~109700	0,00023	~33900	0,00074
0,023	1900	0,013	590	0,042
0,5	88	0,28	27	0,93
2,5	18	1,4	5,4	4,6
10	4,4	~5,7	1,4	~17,8
25	1,8	~14,2	0,5	~50

XI. táblázat: az átlagos szabad úthossz és az átlagos ütközésszám különböző nyomások mellett, hidrogén- és metánatmoszférák esetén. A jelölések sorrendben: p nyomás, Λ_{H_2} átlagos szabad úthossz hidrogéngázban, Q_{H_2} átlagos ütközésszám hidrogéngázban, Λ_{CH_4} átlagos szabad úthossz metángázban, Q_{CH_4} átlagos ütközésszám metángázban.

Látható, hogy adott háttérgáz esetén az ütközésszám a nyomás növelésével növekszik. Ha a háttérgáz típusát változtatjuk, azaz adott nyomáson az eltérő háttérgázokban megfigyelhető ütközésszámokat hasonlítjuk össze, akkor a (22)-es képlet alapján az eltérő méretű molekulákból álló gázok esetén eltérő átlagos szabad úthosszak, ütközésszámokat figyelhetünk meg. A táblázatból leolvasható, hogy adott nyomás esetén az átlagos ütközésszám a nagyobb

méretű metánmolekulák esetén ugyan nagyobb, de a kétféle gázban az átlagos ütközésszám nagyságrendje adott nyomás esetén általában azonos. Ennek megfelelően nem várható, hogy a kétféle háttérgázban adott nyomáson eltérő folyamatok határozzák meg a kialakuló réteg tulajdonságait, összhangban a kísérleti eredményekkel, amelyek azt mutatták, hogy a nyomás változásával a metánban, illetve hidrogénben leválasztott a-C:H rétegek tulajdonságai hasonlóan fejlődnek a nyomás változtatásával.

A domináns részfolyamatok a különböző nyomástartományokon ezek alapján a következők. Mint ahogy az előző fejezetekben láttuk, alacsony nyomásokon, $\sim 0,01$ Pa alatt a rétegek tulajdonságai jelentősen nem változtak, a rétegeket főleg sp^3 hibridizációjú szénatomok alkotják. Ezeken a nyomásokon az átlagos szabad úthossz jócskán meghaladja a céltárgy és a hordozó távolságát, a szénrészecskék és a hidrogén-, szénhidrogén-molekulák ritkán ütköznek. Az anyagfelhőt a háttérgáz így alig lassítja le, illetve a háttérgáz sem gyorsul jelentős mértékben a hordozó felé, azaz a grafítos tulajdonságok kialakulásáért felelős részfolyamatok nem válnak jelentőssé. Ugyanakkor az alacsony ütközésszám miatt a polimerek tulajdonságaiért felelős részfolyamatok sem lesznek meghatározóak. A megjelenő kis mennyiségű hidrogénatom, az sp^2 hibridizációjú szénatomok marása révén, talán kismértékben segíti a gyémántéhoz hasonló kötősszerkezet kialakítását, amit a kismértékben megnövekedett tiltottsáv-szélességek jeleznek, de az ezen a tartományon megfigyelt gyémántszerű tulajdonságokért alapvetően az felelős, hogy sem a „grafitos”, sem a „polimeres” részfolyamatok nem válnak jelentőssé. Ennek megfelelően a rétegek szerkezete a vákuumban készült DLC rétegéhez hasonlítva nem romlik, a nagy energiájú plazma tömör, gyémántszerű réteget hoz létre az alkalmazott reaktív atmoszférák kémiai minőségétől függetlenül.

Közepes nyomásokon mindkét mintasor esetén a rétegek tulajdonságai a grafit tulajdonságai felé tolódnak el, hidrogénezett grafitszerű rétegek jönnek létre. Ez azt mutatja, hogy a fentieknek megfelelően e nyomástartományban a rétegek tulajdonságait alapvetően a rétegépítő részecskék lassulása szabja meg. Ahogy fent bemutattam, ez egyrészt a plazmarészecskék lassulásának, másrészt metán háttérgáz esetén a metánmolekulák gyorsulásának következménye, hiszen mindkét szén-tartalmazó részecske sebessége kisebb, mint a szénrészecske vákuumbeli sebessége. Természetesen ezen a nyomástartományon sem feledkezhetünk meg a gyémántos tulajdonságok kialakulásáért felelős atomos hidrogénről, illetve a polimeres tulajdonságok kialakításáért felelős hidrogén beépülésről, hiszen a nagyobb ütközésszámnak megfelelően mindkét folyamat vélhetően felerősödik. Az sp^2 hibridizációjú szénatomok preferált marása ennek megfelelően várhatóan folytatódik, azonban a kísérleti eredmények alapján nem tudja kiegyensúlyozni az anyagfelhő lassulását, a rétegek grafítos tulajdonságokat mutatnak.

A beépülő hidrogénatomok száma bár már nagyobb, mint a kis nyomásokon készült minták esetén tapasztaltak, azonban mennyiségük még csak arra elegendő, hogy hidrogénezett grafit-szerű rétegek alakuljanak ki.

A legnagyobb nyomásokon, ~ 10 Pa felett, a céltárgy és a hordozó távolsága meghaladja az átlagos szabad úthosszat, az átlagos ütközésszám jelentősen megnő. A szén részecskék ennek megfelelően már a céltárgy közelében elvesztik mozgási energiájuk jelentős részét, és a hordozó felé gyorsítják a háttérgáz részecskéit. Az 5.1. és 5.2. fejezetekben bemutatott összetétel vizsgálat, illetve a vastagság nyomásfüggése alapján mondhatjuk, hogy a szénrészecskék lassulása olyan mértékű, hogy az ablált anyagfelhő egy része nem éri el a hordozót. A jelentősen lelassult szénrészecskék ugyanakkor kevésbé kompakt, kisebb sűrűségű réteget hoznak létre. A felhő kitágulása közben a nagy energiájú szén- és (szén)hidrogén-részecskék közötti reakció valószínűsége jelentős lesz, a gáz fázisú reakciók száma megnövekszik. Az ütközések nagy száma révén így egyre több hidrogén, illetve a kémiai reakciók révén egyre több szén-hidrogényök épül be a rétegekbe. A szerkezet és összetétel ilyen irányú változása arra vezet, hogy vékony, nagy tiltottsáv-szélességű polimerszerű rétegek épülnek.

A fentiek alapján tehát az eltérő nyomásokon leválasztott rétegek tulajdonságai már megmagyarázhatók. Azonban az a kérdés még nem tisztázott, hogy a metánban és a hidrogénben azonos nyomáson leválasztott rétegek optikai és szén-szén kötésszerkezeti tulajdonságai miért hasonlóak. A metánmolekulák mérete alapján metánatmoszférában a plazmarészecskék gyakrabban ütköznek a háttérgáz molekuláival, és a hidrogén- és metángáz atomjainak tömegarányát figyelembe véve látható, hogy a metánatmoszférával kölcsönható szén részecskék nagyobb mértékben lassulnak. Ez alapján azt várnánk, hogy közepes és nagy nyomásokon a metánatmoszférában készült rétegek tulajdonságai nagyobb mértékben tolódnak el a grafit tulajdonságai felé, illetve a grafitos tulajdonságok már kisebb nyomásokon is megjelennek. Azonban, ahogy azt az 5.2. fejezetben bemutattam, ilyen eltérés nem mutatható ki a mintasorokon. Ennek hátterében a következők állhatnak. Mikor egy szénrészecske (szénatom vagy -ion) egy metánmolekulával ütközik, akkor jelentős mértékben a hordozó felé gyorsíthatja azt tekintve, hogy a tömegük lényegesen nem különbözik. A metánmolekula, illetve az ütközés során esetleg keletkező molekulaion sebessége és a hidrogén által lassított szénatom sebessége centrális ütközés esetén csak kismértékben tér el. A sebességek ilyen jellegű hasonlósága természetesen még nem biztosítaná, hogy hasonló rétegek alakuljanak ki, mivel ahhoz a rétegépítő részecskék kémiai összetételének hasonlósága is fontos. Összehasonlítva a $C+H_2$ és a $C+CH_4$ rendszert azt találjuk, hogy mindkét esetben a $C:H$ arány 1:2. A sebességek és az elemarányok hasonlósága adhat tehát magyarázatot arra, hogy a közepes és nagy nyomásokon

leválasztott rétegek fő vonásaikban hasonlóak, név szerint grafitos, illetve polimerszerű rétegek.

A közepes és nagy nyomásokon, hidrogénben, illetve metánban készült rétegek esetén a fent megmagyarázott hasonlóságok mellett az 5.2. fejezet alapján a szén-hidrogén kötésszerkezetben és a vastagságokban eltéréseket találtam. A hidrogénatmoszférában leválasztott rétegekben bizonyos szén-hidrogén kötések nagyobb gyakorisággal fordulnak elő a szerkezetben, míg a metánatmoszférában leválasztott rétegek esetén ilyen kitüntetett szerkezeti egység nem figyelhető meg. Ennek hátterében a következők állhatnak. Mikor egy szénatom hidrogénmolekulával ütközik, a következő szénhidrogén-molekulák és gyökök keletkezhetnek: C, CH, CH₂, H, H₂. Mikor a szénatom metánmolekulával ütközik, a létrejövő gyökök száma jóval nagyobb: CH₄, CH₃, CH₂, CH, C, C₂H₄, C₂H₃, C₂H₂, C₂H, C₂, H₂, és H. Ennek megfelelően jóval több típusú C_nH_m gyök épülhet be a rétegekbe, ami a rétegépülés közben sokkal változatosabb kötésszerkezet kialakulását eredményezheti. Ugyanakkor a hidrogén háttérgáz esetén csak néhány sp³-CH_n kötéstípus jelenik meg a kevesebb típusú gyökök megfelelően a szerkezetben.

A közepes és nagy nyomásokon metán-, illetve hidrogénatmoszférában készült rétegek eltérő vastagságaik hátterében az áll, hogy ezeken a nyomásokon a rétegbe a lézertű keltette anyagfelhőn túl már a háttérgáz részecskéi is beépülnek. A metánmolekulákat alkotó atomok száma, a molekula tömege és térfogata is nagyobb, így a metánatmoszférában épült réteg vastagsága nagyobb lesz, mint a hidrogénben készült rétegeké.

Összegzés: Összességében tehát az mondható el, hogy különböző nyomástartományokon a reaktív PLD különböző folyamatai különböző mértékben játszanak szerepet a kialakuló rétegek tulajdonságainak meghatározásában. Hidrogén és metán háttérgáz esetén kis nyomásokon a rétegek tulajdonságait a jelenlévő háttérgáz jelentősen nem befolyásolja, a rétegek tulajdonságáért a plazma kialakulásakor szerzett sebessége felelős. Közepes nyomásokon a rétegek tulajdonságait alapvetően a rétegépítő részecskék sebességének a vákuumbeli sebességhez viszonyított csökkenése határozza meg. Ez hidrogénatmoszférában a plazma lassulását jelenti, míg metánatmoszférában a plazma lassulása mellett a metán részecskék gyorsulását is. Nagy nyomásokon a lejátszódó kémiai folyamatok, illetve a háttérgáz részecskéinek beépülése jut jelentős szerephez. A kétféle atmoszférában leválasztott rétegekben előforduló eltérő szén-hidrogén kötések a szén és metánmolekula, illetve szén és hidrogénmolekula ütközése során kialakuló lehetséges szénhidrogéngyökök eltérő számával magyarázható, a vastagságokban megfigyelt eltérések pedig C+CH₄ és C+H₂ rendszer eltérő atomszámával értelmezhető.

5.4. Polimer céltárgyakból nano- és femtoszekundumos impulzusokkal előállított rétegek vizsgálata

Doktori munkám során megvizsgáltam, hogy hidrogént tartalmazó céltárgyakból előállított hidrogénezett amorf szénrétegek tulajdonságai miként változnak az alkalmazott lézerimpulzus hullámhosszának és impulzushosszának változásával. Ezekhez a vizsgálatokhoz polietiléntereftalát (PET, $(C_{12}H_{12}O_4)_n$) fóliát ($\rho = 1,33\text{--}1,45 \text{ g/cm}^3$ [18]), illetve préseléssel és olvasztással létrehozott polikarbonát (PC, $(C_{16}H_{14}O_3)_n$) tablettákat ($\rho = 1,35 \text{ g/cm}^3$, [75]) használtam. A vizsgálatokat kiterjesztettem hidrogénmentes, nevezetesen üvegszerű szén (SIGRADUR[®], $\rho = 1,42 \text{ g/cm}^3$) céltárgyra is. Minden céltárgyból $\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ nyomás mellett három lézerrel állítottam elő rétegeket, melyek ArF, KrF excimerlézer és hibrid, KrF excimer- és festéklézerrek voltak. Az alkalmazott kísérleti paramétereket a XII. táblázatban foglaltam össze.

Lézer	λ (nm)	τ_L	Energiasűrűség (J/cm^2)	Intenzitás (W/cm^2)	Foltméret (cm^2)
KrF	248	~ 30 (ns)	$6 \pm 1,5$	$2 \pm 0,5 \cdot 10^8$	$0,0035 \pm 0,0002$
ArF	193	~ 30 (ns)	$6 \pm 1,5$	$2 \pm 0,5 \cdot 10^8$	$0,006 \pm 0,0004$
hibrid	248	~ 500 (fs)	$1,7 \pm 0,5$	$3,4 \pm 1 \cdot 10^{12}$	$0,0024 \pm 0,0004$
hibrid	248	~ 500 (fs)	$33,5 \pm 0,15$	$6,7 \pm 0,3 \cdot 10^{13}$	$0,00008 \pm 0,00004$

XII. táblázat: A polimer céltárgyakból előállított rétegek készítése során használt kísérleti körülmények. Az alkalmazott lézer megnevezése, annak hullám- és impulzushossza, teljesítménysűrűsége, és az abláló folt mérete. λ jelöli a lézer hullámhosszát, τ_L az impulzushosszat.

Vizsgáltam a rétegek összetételét, sűrűségét, és optikai tulajdonságait. Bár a rétegek igen eltérő körülmények között, igen eltérő tulajdonságú lézerekkel készültek, és, mint a következőkben látni fogjuk, tulajdonságaikban nagy eltéréseket mutattak, mégis sikerült ezeket az eredményeket egy új mennyiség, a térfogati teljesítménysűrűség bevezetésével értelmezni. A következőkben definiálom a térfogati teljesítménysűrűséget, és bemutatom, hogy ennek függvényében hogyan változtak a rétegek tulajdonságai.

A lézeres ablációval, és ennek megfelelően a PLD-vel előállított rétegek tulajdonságait alapvetően megszabja az abláló lézerfény intenzitása és az az anyagszélesség, amelybe a lézerimpulzus energiája koncentrálódik (lásd 2.2.1. részfejezet [18]). Eltérő típusú lézerek esetén általában beállítható azonos impulzusenergia és foltméret, azaz azonos energiasűrűséggel ablálhatunk. Azonban a lézer típusának változásával az egy impulzusra jutó energián túl az impulzushossz is módosulhat. A 2.2.1. részfejezetben elmondottaknak megfelelően a különböző impulzushosszúságú lézerekkel megvalósított ablációt az impulzusok teljesítménysűrűségével hasonlíthatjuk össze. A lézer típusának megváltozásával az impulzushossz mellett változhat még a lézerfény hullámhossza is, amely változást pusztán a teljesítménysűrűségek

összehasonlításával már nem lehet figyelembe venni. A hullámhossz változásával módosul az ablált anyag abszorpciós együtthatója, azaz a lézerfény abszorpciója.

A rétegek tulajdonságát vákuumban az anyagfelhő összetételén túl, a felhőt alkotó részecskék sebessége határozza meg. Ez adott intenzitás mellett, fordítottan arányos a plazma tömegével, azaz az ablált, avagy a felfűtött anyag térfogatával. Az abláció mélységét a legegyszerűbb közelítésben a hődiffúziós hossz és az optikai behatolási mélység szabja meg (ld.: 2.2.1. részfejezet [18]), és általában elmondható, hogy két paraméter közül a nagyobbal egyenlő [18]. Ebben a fejezetben bemutatott mintasorozatok készítéséhez használt polimer céltárgyak optikai behatolási mélységét és a hődiffúziós hosszakat a XIII. táblázatban foglaltam össze. A táblázat az üvegszerű szén ablációs kísérletekből meghatározott effektív abszorpciós mélységét is tartalmazza, amely az optikai abszorpciót és a hő terjedését is magában foglalja (ld.: 2.2.1. alfejezet [91]). Megfigyelhető, hogy a hődiffúziós hossz adott polimer céltárgy esetén a ns-os ArF, illetve KrF lézer esetén ugyanabba a nagyságrendbe esik. Ugyanakkor az optikai behatolási mélység jelentősen eltér a két lézer esetén. A következőkben bemutatottak alapján a kétféle ns-os lézerrel készített rétegek tulajdonságai között jelentős eltérés figyelhető meg, aminek hátterében a fotokémiai ablációs folyamatok állnak (ld.: 2.2.1. fejezet [18]). Annak a tartománynak a méreteit, ahol a fotokémiai reakciók végbe mehetnek, az szabja meg, hogy a fotonok hol „találkoznak” az anyaggal, hol képesek azzal kölcsönhatni. Ezt a lézerfolt mérete és az optikai behatolási mélység határozza meg. A fotokémiai reakciók a csökkenő hullámhosszakon, azaz a növekvő – a kötési energiákat megközelítő vagy esetleg meghaladó – fotonenergiákon egyre jelentősebbé válnak. Ezért ebben a fejezetben a különböző típusú lézerek és anyagok kölcsönhatását a (23)-es egyenlettel definiált I_{vol} térfogati teljesítménysűrűség segítségével fogom jellemezni.

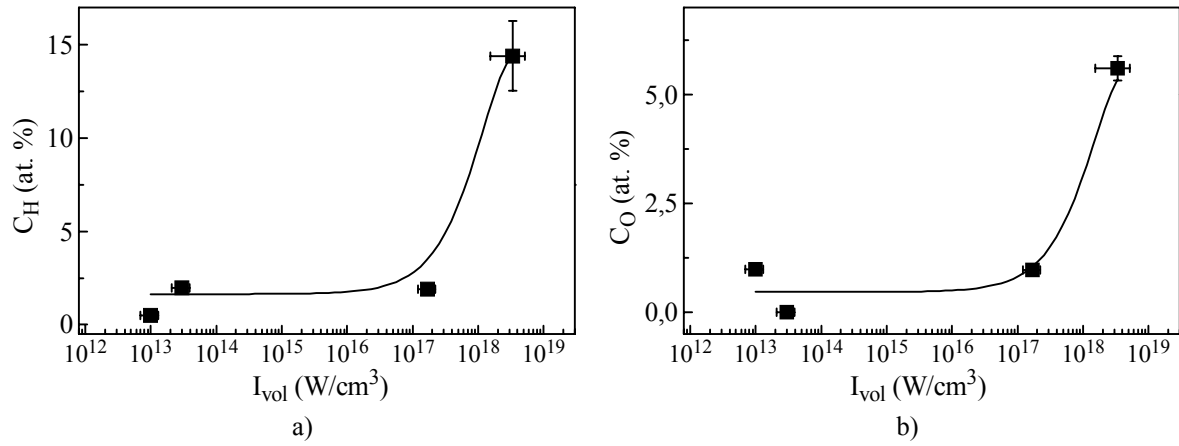
$$I_{vol} = I \cdot \alpha \quad (23)$$

A fejezetben bemutatott minták előállításakor használt térfogati teljesítménysűrűségeket ugyancsak feltüntettem a XIII. táblázatban.

lézer típusa		Céltárgy							
		GC			PET			PC	
λ (nm)	I_L (W/cm ²)	l_{α^*} (nm)	I_{vol} (W/cm ³)	l_T (nm)	l_{α} (nm)	I_{vol} (W/cm ³)	l_T (nm)	l_{α} (nm)	I_{vol} (W/cm ³)
248	$2 \cdot 10^8$	187	$1 \cdot 10^{13}$	64	62	$3,2 \cdot 10^{13}$	80	1000	$2 \cdot 10^{12}$
193	$2 \cdot 10^8$	61	$3 \cdot 10^{13}$	64	33	$6 \cdot 10^{13}$	80	18	$1,1 \cdot 10^{14}$
248	$3,4 \cdot 10^{12}$	187	$1,7 \cdot 10^{17}$	0,16	62	$5,4 \cdot 10^{17}$	0,2	1000	$3,4 \cdot 10^{16}$
248	$6,7 \cdot 10^{13}$	187	$3,4 \cdot 10^{18}$	0,16	62	$1,1 \cdot 10^{19}$	0,2	1000	$6,7 \cdot 10^{17}$

XIII. táblázat: A polimer céltárgyakból előállított rétegek készítése során használt kísérleti körülmények. A jelölések sorrendben: λ lézerhullámhossz, I_L intenzitás vagy teljesítménysűrűség, l_{α^*} effektív behatolási mélység, I_{vol} térfogati teljesítménysűrűség, l_T hődiffúziós hossz, l_{α} optikai behatolási mélység

Az üvegszerű szén céltárgyból készült rétegek RBS és ERDA mérések alapján meghatározott hidrogén- és oxigénkoncentrációit a 36. a) és b) ábrán foglaltam össze. A három legkisebb térfogati teljesítménysűrűség esetén mind a hidrogén-, mind az oxigéntartalom konstans és alacsony. Csak a legnagyobb térfogati teljesítménysűrűség mellett készült réteg esetén figyelhető meg jelentősebb növekedés. Mindezek azt mutatják, hogy a kisebb térfogati teljesítménysűrűségek mellett készült rétegek jó minőségű, kompakt, hidrogénmentes rétegek. A legnagyobb térfogati teljesítménysűrűség mellett készült rétegben megjelenő hidrogén és oxigén arra utalhat, hogy a rétegek porózusak. A porózus réteg a vákuumkamrából kivéve feltételezhetően a levegő páratartalmából vizet adszorbeált. Ezt a feltételezést megerősíti az a megfigyelés, hogy a rétegben a hidrogén- és oxigénkoncentrációk hányadosa ~ 2 , ami a víz H/O arányával esik egybe.

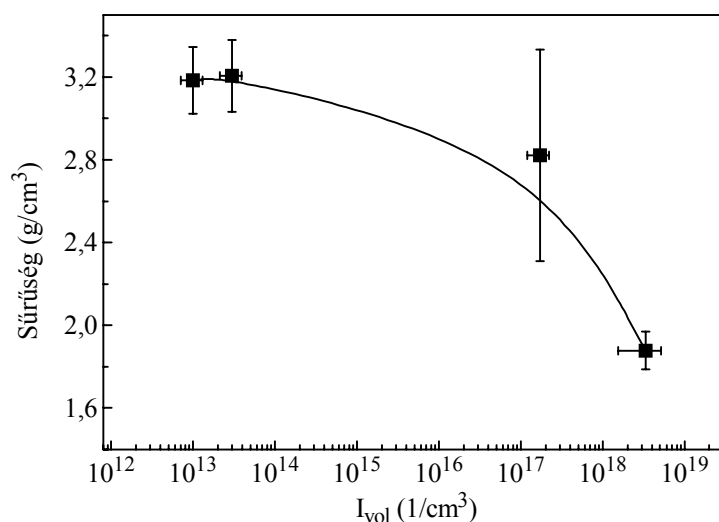


36. ábra: Az üvegszerű szén céltárgyból készült rétegek a) hidrogén- és b) oxigénkoncentrációja. A görbék a változások tendenciáit jelölik.

A rétegek vastagságát és optikai tulajdonságait spektroszkópiai ellipszometriával határoztam meg. A mérési adatok kiértékelésekor a rétegek törésmutatójának diszperzióját Tauc–Lorentz-oszcillátorral írtam le. A rétegek központi vastagságait a további illesztési paraméterekkel együtt a XIV. táblázatban foglaltam össze. Az optikai tulajdonságok változását később a rétegek sűrűségének ismertetése után mutatom be.

$\lambda(\text{nm})$	$I_{\text{vol}}(\text{W}/\text{cm}^3)$	MSE	$d_1(\text{nm})$	A_{TL}	$E_{TL}(\text{eV})$	$C_{TL}(\text{eV})$	$E_{TLG}(\text{eV})$	$d_2(\text{nm})$	Asp^3	$E_{04TL}(\text{eV})$
248	$1 \cdot 10^{13}$	10,09	$182,6 \pm 0,09$	$24,8 \pm 1$	$5,3 \pm 0,08$	$5,8 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,01$	$1,8 \pm 0,03$	459 ± 6	1,9
193	$3 \cdot 10^{13}$	14,36	$51,4 \pm 0,03$	$45,1 \pm 3$	$5,4 \pm 0,1$	$7,9 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,01$	$1,8 \pm 0,06$	449 ± 9	2,6
248	$1,7 \cdot 10^{17}$	4,817	$362,5 \pm 0,2$	$67,6 \pm 5$	$8,9 \pm 0,5$	$14,5 \pm 1,2$	$0,8 \pm 0,005$	$1,1 \pm 0,03$	150 ± 25	1,4
248	$3,4 \cdot 10^{18}$	11,82	$82,4 \pm 0,1$	$16,6 \pm 0,03$	$4,7 \pm 0,003$	$5,2 \pm 0,01$	$0,007 \pm 0,002$	$1 \pm 0,08$	206 ± 1	0,6

XIV. táblázat: Az üvegszerű szén céltárgyakból, különböző körülmények között készült rétegek ellipszogramjainak illesztése Tauc–Lorentz-oszcillátorral. A jelölések sorrendben: p nyomás, MSE az illesztés átlagos négyzetes eltérése, d_1 rétegvastagság, A_{TL} az oszcillátor amplitúdója, E_{TL} az oszcillátor energiája, C_{TL} az oszcillátor szélessége, E_{TLG} az oszcillátor tiltotsáv-szélessége, d_2 a felületi érdesség vastagsága, Asp^3 az sp^3 hibridizációjú atomok abszorpcióját leíró oszcillátor amplitúdója, E_{04TL} a Tauc–Lorentz-modell alapján meghatározott izoabszorpciós tiltotsáv-szélesség.

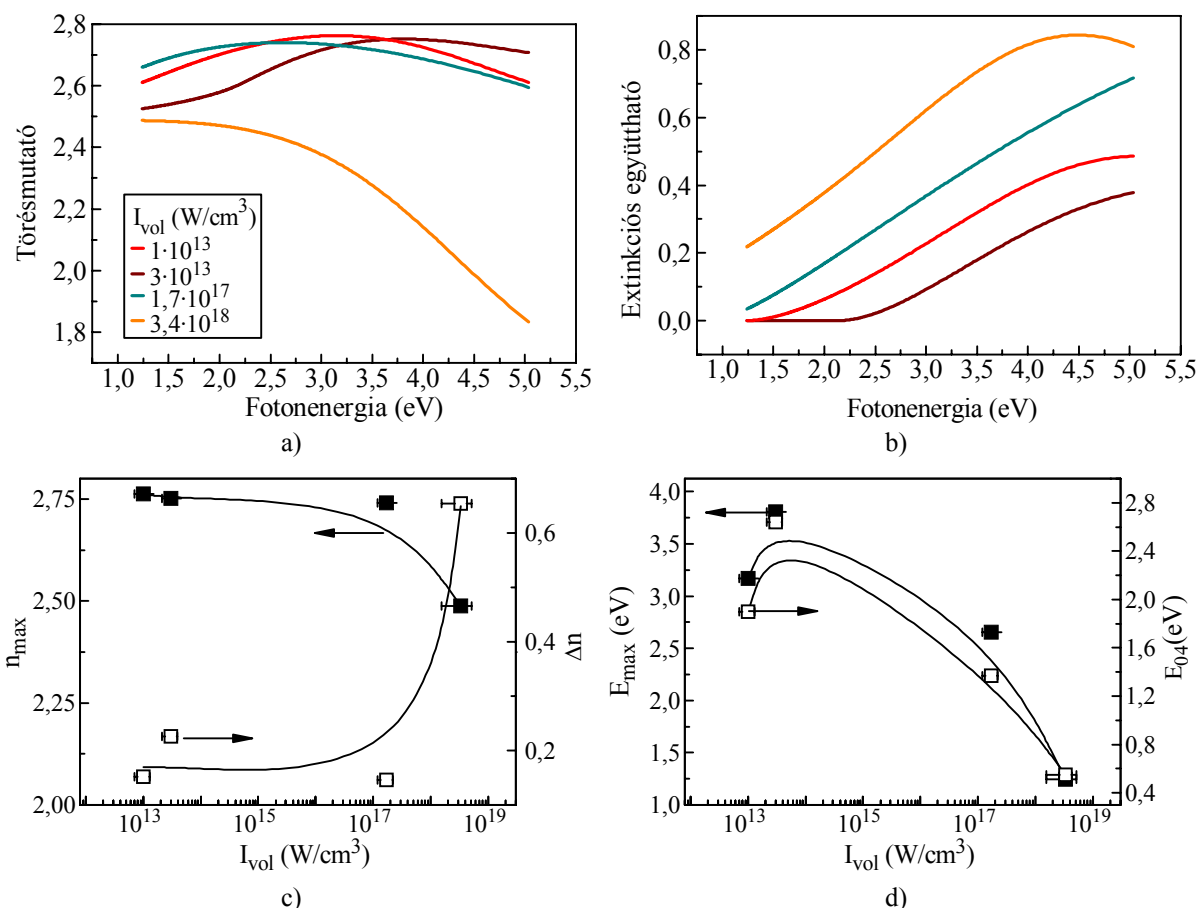


37. ábra: Az üvegszerű szén céltárgyból készült rétegek sűrűsége. A görbék a változások tendenciáit jelölik.

Az üvegszerű szén céltárgyból készült rétegek vastagságának és összetételének ismeretében meghatároztam a rétegek sűrűségét, melyeket a 37. ábrán foglaltam össze. A kis térfogati teljesítménysűrűségek ($I_{vol} < 3 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^3$) mellett készített rétegek sűrűsége nagy ($\rho > 3 \text{ g/cm}^3$). A rétegek leválasztásához használt teljesítménysűrűség növelésével a rétegek sűrűsége csökken. A kis teljesítménysűrűségű impulzusokkal készített hidrogénmentes rétegek nagy sűrűsége a 2. b) ábra alapján azt jelzi, hogy ezek a rétegek nagy mennyiségben tartalmaznak sp^3 hibridizált szénatomokat. A növekvő teljesítménysűrűségű impulzusokkal létrehozott rétegek csökkenő sűrűsége a 2. b) ábra alapján azt mutatja, hogy a rétegekben csökken az sp^3 hibridizált szénatomok száma, a rétegek egyre inkább grafitos tulajdonságokat mutatnak. Meg kell jegyezni ugyanakkor, hogy a legnagyobb teljesítménysűrűség mellett készült réteg kisebb sűrűsége mögött – a réteg összetételét is figyelembe véve – annak porozitása is állhat.

Az üvegszerű szén céltárgyból készült rétegek ellipszometriai vizsgálata alapján meghatározott törésmutatók és extinkciós együtthatók fotonenergia-függését a 38. a) és b) ábrán mutatom be. Mint az 5.1. és 5.2. fejezetben bemutatott, reaktív PLD-vel előállított minták esetén a törésmutató fotonenergia-függése ezeknél a mintáknál is egy maximumot mutató görbével jellemezhető. A rétegek e mintasor esetén is a törésmutató értékében, az általa befutott tartományban és az anomális és normális diszperziót mutató tartományok arányában térnek el. Ezek jellemzésére ismét a maximális törésmutató értékét (n_{max}), a maximális és minimális törésmutatók különbségét (Δn), illetve a maximális törésmutatóhoz tartozó fotonenergiát (E_{max}) használok. n_{max} , Δn , és E_{max} és a 38. c) és d) ábrának megfelelően változik a térfogati teljesítménysűrűség változásával. Az extinkciós együttható a legtöbb film esetében nő a nö-

vekvő fotonenergiával. Ha az extinkciós együtthatónak van is maximuma a vizsgált fotonenergia-tartományban, akkor az nagy fotonenergiánál található. A mintasorhoz tartozó rétegek az extinkciós együttható, azaz az abszorpció mértékében is különböznek egymástól. Ezt az eltérést ebben az esetben is az optikai tiltotsáv-szélességgel jellemzem, melynek értékeit a XIV. táblázatban és a 38. d) ábrán tüntettem fel.



38. ábra: Az üvegszerű szén céltárgyból készült rétegek a) törésmutatója és b) extinkciós együtthatója a fotonenergia függvényében. A különböző színű görbék a rétegek készítéséhez használt különböző lézer típusokat jelölik. Továbbá c) a maximális törésmutató (■), illetve a törésmutató változásának mértéke (□) és d) a törésmutató maximális értékéhez tartozó fotonenergia (■), illetve a tiltotsáv-szélesség (□) a rétegek elkészítéséhez alkalmazott térfigati teljesítménysűrűség függvényében. A görbék a változások tendenciáit jelölik.

Az optikai tulajdonságokat tekintve az üvegszerű szén céltárgyból készült rétegek esetén a következő tendenciák figyelhetők meg. A legkisebb térfigati teljesítménysűrűség mellett készült réteg tiltotsáv-szélessége és extinkciós együtthatói kicsik ($E_{04TL} = 1,9$ eV, $k < 0,5$). Ugyanakkor ez a réteg nagy törésmutatókkal jellemezhető: a maximális törésmutató nagy ($n \sim 2,75$), a törésmutató kis tartományban változik ($\Delta n \sim 0,15$) és a maximális törésmutató – a vizsgált fotonenergia-tartományban – közepes fotonenergiákon található ($E_{max} = 3,17$ eV), azaz a törésmutató a vizsgált fotonenergia-tartomány fele-fele részében mutat normális és anomális diszperziót. Ezek az optikai tulajdonságok arra utalnak, hogy a rétegek kismérték-

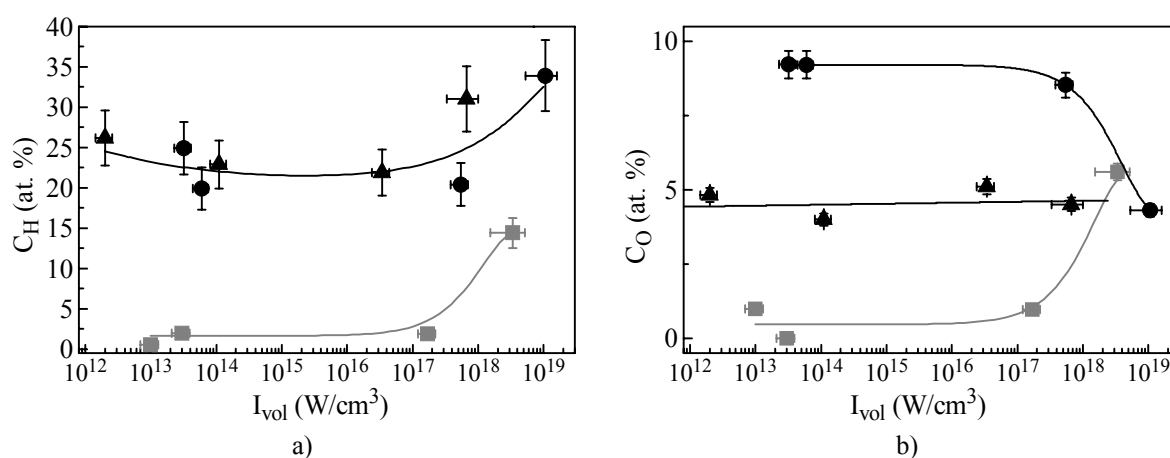
ben grafitosak. Ahogy a térfogati teljesítménysűrűséget $3 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^3$ -re növeltük a réteggé-
szítés során a réteg tiltotsáv-szélessége megnőtt, az extinkciós együtthatók lecsökkentek.
Ezek a változások azt mutatják, hogy a rétegek már csak kisebb mértékben tartalmaznak sp^2
hibridizált szénatomokat. A törésmutatókat tekintve azok továbbra is nagyok maradtak: a ma-
ximális törésmutató továbbra is nagy ($n \sim 2,75$) és viszonylag kis tartományt fut be. Jelentős
változás abban figyelhető meg, hogy a törésmutató maximális értékét nagyobb fotonenergián
éri el ($E_{max} = 3,8 \text{ eV}$), azaz a törésmutató a vizsgált tartomány jelentős részében mutat normá-
lis diszperziót. Ezek az optikai tulajdonságok a gyémántszerű szénrétegek optikai tulajdonsá-
gainak felelnek meg.

A 10^{17} W/cm^3 -nél nagyobb térfogati teljesítménysűrűségek, azaz ps-os lézer alkalmazásá-
val készült rétegek tiltotsáv-szélessége kisebb, és extinkciós együtthatójuk is megnőtt. Az
 $I_{vol} = 1,7 \cdot 10^{17} \text{ W/cm}^3$ térfogati teljesítménysűrűség alkalmazásával készült rétegek törésmuta-
tója továbbra is magas, kismértékben változik csak a vizsgált fotonenergia-tartományban, de
maximális értékét kisebb fotonenergiákon veszi fel. A legnagyobb térfogati teljesítménysűrű-
ség mellett készült réteg törésmutatója már alacsonyabb, nagyobb tartományt fut be, és ma-
ximális értékét kis fotonenergián éri el. Az abszorpciós együttható növekedése, amelyet a
sűrűség csökkenése kísér, arra utal, hogy a nagy térfogati teljesítménysűrűség mellett, azaz
ps-os lézer impulzusaival készült rétegek már nagyobb mértékben tartalmaznak sp^2 hibridizált
szénatomokat.

Méréseim segítségével a ns-os, illetve ps-os tartományban működő lézerekkel készült
amorf szénrétegek hasonlíthatók össze. Az üvegszerű szén céltárgy különböző impulzus- és
hullámhosszú lézerekkel történő ablációja során az ArF excimerlézerrel ($I_{vol} = 3 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^3$)
készült réteg tulajdonságai közelítették meg legjobban a gyémántét. Ennek hátterében az áll,
hogy mint az irodalmi összefoglalóban láttuk az sp^3 hibridizált szénatomokban leggazdagabb
hidrogénmentes rétegek $\sim 50\text{-}100 \text{ eV}$ energiájú szénionokból álló plazmával állítható elő, ame-
lyet tipikusan ArF excimerlézer általam is választott energiasűrűségű impulzusai segítségével
hozhatunk létre (2.2.3. fejezet, [24]). A lézer hullámhosszának növelésével, azaz KrF lézer
használatával, a céltárgy effektív abszorpciós együtthatója csökken (XIII. táblázat, [91]), en-
nek értelmében I_{vol} is csökken ($I_{vol} = 10^{13} \text{ W/cm}^3$). Így a plazma részecskéi kisebb energiájú-
ak. A lézerfény növekvő hullámhossza nemcsak a plazmát alkotó részecskék energiáját vál-
toztatja meg, hanem a semleges részecskék és ionok arányát is: a nagyobb hullámhosszú lé-
zerrel készült plazma nagyobb mértékben tartalmaz semleges részecskéket (ld.: 2.2.2. fejezet).
A kisebb energiájú, semleges szénatomokból, illetve C_2 és C_3 molekulákból álló plazma ré-
szecskéi nem tudnak az épülő rétegbe behatolni, így a felszínhez kötődnek, és az energetikai-

lag kedvezőbb sp^2 hibridizációs állapotot veszik fel, így az épülő réteg inkább grafitos tulajdonságokkal rendelkezik. Ezek a grafitos tulajdonságok tükröződnek a KrF lézerrel készült rétegek megnövekedett extinkciós együtthatójában.

Megfigyeléseink szerint a rövid lézerimpulzusokkal keltett plazma olyan a-C réteget épít, amely a nanoszekundumos impulzussal készült rétegekhez képest grafitosabb tulajdonságokat mutat. Az impulzushossz csökkentése révén a térfogati teljesítménysűrűséget $1,7 \cdot 10^{17} \text{ W/cm}^3$ -re növeltük, ami a plazmát alkotó részecskék energiáját – az ArF lézerrel készített plazmaalkotók energiájához hasonlítva – tovább növelte. Az ilyen nagy energiájú ionok a rétegbe behatolnak, a felesleges mozgási energiájukat hő formájában leadják. Ez a szerkezet rövid idejű felmelegedéséhez, és relaxációjához vezet (ld.: 2.1.2.2. és 2.2.3. alfejezet, [2]). Az így kialakult réteg főleg sp^2 hibridizációjú atomokban lesz gazdag, azaz grafitos tulajdonságokkal rendelkezik. Ahogy a legnagyobb térfogati teljesítménysűrűséget ($3,4 \cdot 10^{18} \text{ W/cm}^3$) elérjük az anyagfelhő részecskéinek energiája olyan értékeket érhet el, ami már elegendő lehet a kialakuló réteg roncsolásához, porlasztásához. A rétegépítés alatt egyben porlasztott réteg feltehetően porózus. A feltételezhető porozitás a hidrogén- és oxigénatomok rétegbeli megjelenését is megmagyarázza.



39. ábra: A polikarbonát (▲) és polietilén-tereftalát (●) céltárgyból készült rétegek a) hidrogén- és b) oxigénkoncentrációja. Az összehasonlítás megkönnyítése érdekében az üvegszerű szén céltárgyból készült rétegek megfelelő adatait is feltüntettem szürke szimbólumokkal. A görbék a változások tendenciáit jelölik.

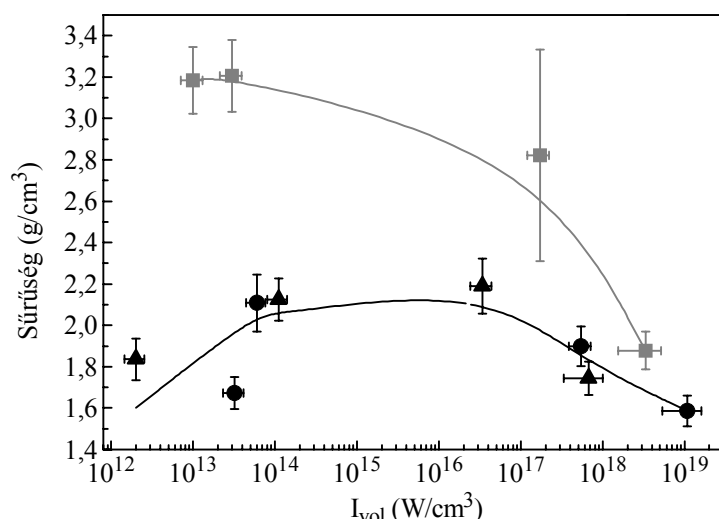
A hidrogént és oxigént tartalmazó polimer céltárgyakból készített rétegek RBS és ERDA mérések alapján meghatározott hidrogén- és oxigéntartalmát a 39. ábrán mutatom be. Bármely térfogati teljesítménysűrűséget tekintjük is, a hidrogén- és oxigéntartalomban az eredeti céltárgy hidrogén- és oxigéntartalmához hasonlítva csökkenést figyelhetünk meg. A növekvő térfogati teljesítménysűrűséggel készített rétegek hidrogéntartalma kezdetben kismértékben csökken, majd a nagy térfogati teljesítménysűrűségek esetén ismét növekszik. Az oxigéntarta-

lom a PC céltárgyból készült rétegek esetén konstansnak tekinthető. A PET céltárgy esetén is hasonló tendenciát tapasztalunk, egyedül a legnagyobb térfogati teljesítménysűrűségű impulzusokkal készített réteg esetén figyelhető meg kiugró csökkenés. Mindezeket a következőképpen foglalhatjuk össze: a legkisebb térfogati teljesítménysűrűségek mellett készült rétegek bizonyos mértékig a leválasztásukhoz használt céltárgyra hasonlítanak. A növekvő térfogati teljesítménysűrűségek mellett készült rétegek hidrogéntartalma csökken, egyre kisebb mértékben hasonlítanak a kiindulási céltárgyra. A legnagyobb térfogati teljesítménysűrűségek mellett készült rétegek esetén a hidrogéntartalom azonban ismét megnő. Ez utalhat a polimer céltárgy anyagának jobb átvitelére, aminek ellentmondani látszik viszont, hogy a PET céltárgyból készült réteg esetén az oxigéntartalom visszaesik.

A rétegek vastagságát és optikai tulajdonságait az ellipszometriai mérésekből Tauc–Lorentz-oszcillátor segítségével határoztam meg. Az illesztési paramétereket és a rétegek központi vastagságait a XV. táblázatban foglaltam össze. A vastagság és összetétel alapján meghatározott rétegsűrűségek a 40. ábrán láthatók. A sűrűségek minden térfogati teljesítménysűrűség esetén alacsonyabbak, mint az üvegszerű szén céltárgyból ArF lézerrel készített gyémántszerű rétegé. A megfigyelhető változások mértéke is minden esetben kisebb, mint a szén céltárgyból készült rétegeknél tapasztaltak. A rétegek sűrűsége ugyanakkor a készítésükhöz használt céltárgyak sűrűségét minden esetben meghaladja. A megfigyelt sűrűségek a 2. b) ábra alapján a-C:H rétegek sűrűségének felelnek meg. A növekvő teljesítménysűrűséggel a rétegek sűrűsége is növekszik, egészen $\sim 10^{17}$ W/cm³ térfogati teljesítménysűrűségig, amely felett a sűrűségben csökkenés tapasztalható. A 2. b) ábra alapján az a-C:H rétegek sűrűsége és sp³ hibridizált szénatomjainak száma között nincs olyan egyértelmű kapcsolat, mint a hidrogénmentes rétegek esetén, mivel a sűrűséget nagymértékben befolyásolja a hidrogéntartalom.

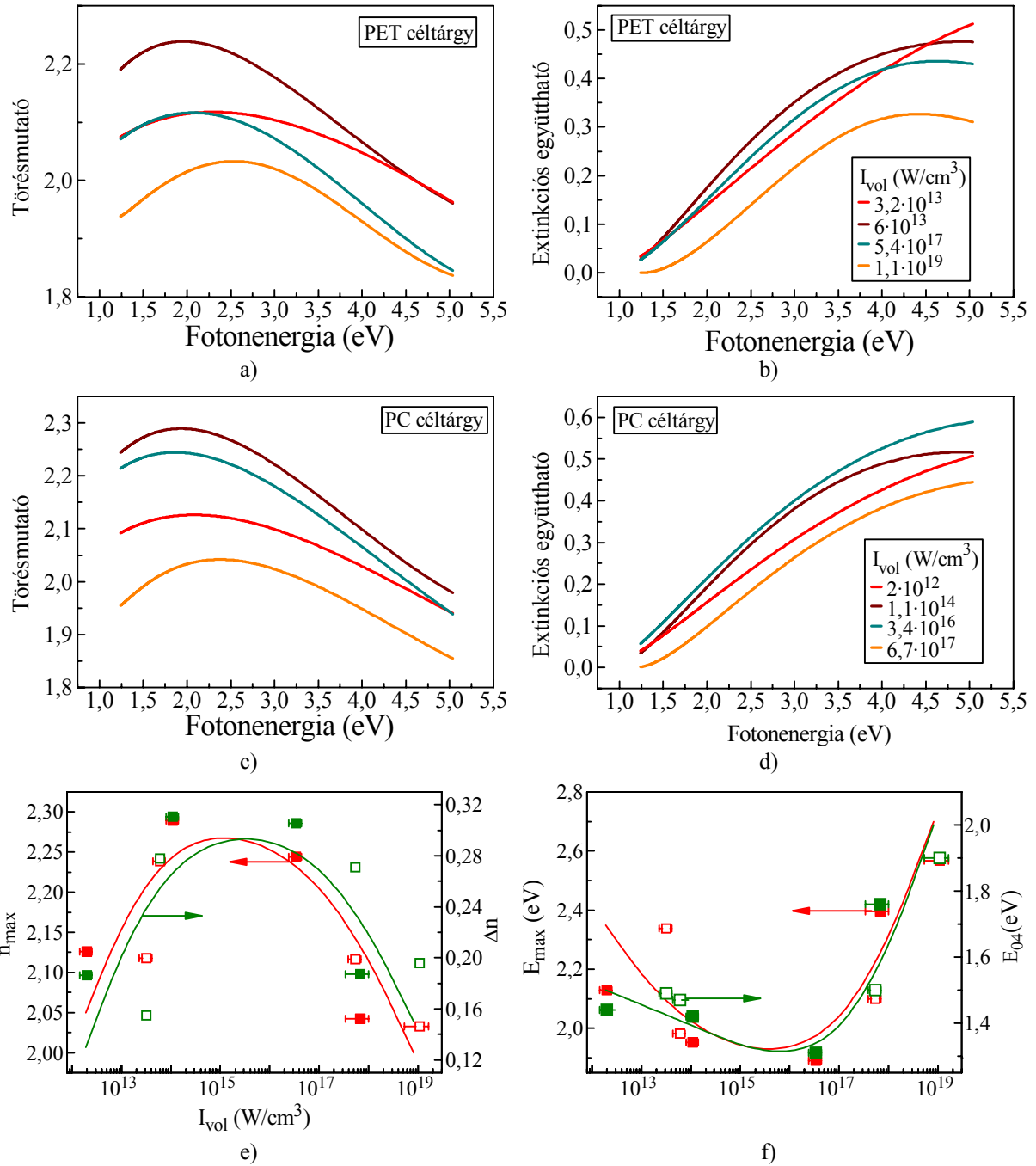
PET										
$\lambda(\text{nm})$	$I_{\text{vol}}(\text{W/cm}^3)$	MSE	$d_f(\text{nm})$	A_{TL}	$E_{TL}(\text{eV})$	$C_{TL}(\text{eV})$	$E_{TLG}(\text{eV})$	$d_2(\text{nm})$	Asp^3	$E_{04TL}(\text{eV})$
248	$3,2 \cdot 10^{13}$	10,97	700,9±0,6	34,9±0,9	8,5±0,2	14,9±0,4	0,787±0,004	15,27±0,07	86±5	1,49
193	$6 \cdot 10^{13}$	7,913	233,9±0,08	28,5±0,9	5,7±0,1	11,3±0,4	0,936±0,004	6,60±0,03	182±3	1,47
248	$5,4 \cdot 10^{17}$	9,673	215,7±0,1	18,1±0,5	5,01±0,07	7,7±0,2	0,886±0,006	7,51±0,05	181±3	1,5
248	$1,1 \cdot 10^{19}$	11,19	137,9±0,1	14,1±0,3	4,4±0,03	5,7±0,1	1,272±0,008	6,83±0,08	206±1	1,9
PC										
$\lambda(\text{nm})$	$I_{\text{vol}}(\text{W/cm}^3)$	MSE	$d_f(\text{nm})$	A_{TL}	$E_{TL}(\text{eV})$	$C_{TL}(\text{eV})$	$E_{TLG}(\text{eV})$	$d_2(\text{nm})$	Asp^3	$E_{04TL}(\text{eV})$
248	$2 \cdot 10^{12}$	9,997	793,5±0,7	35,1±5,5	8,4±0,9	16,4±3	0,8±0,008	19,3±0,1	95,4±20	1,44
193	$1,1 \cdot 10^{14}$	7,405	230,9±0,08	29,4±0,8	5,6±0,1	10,7±0,4	0,9±0,005	10,2±0,03	184,7±3	1,42
248	$3,4 \cdot 10^{16}$	21,48	338,9±0,6	35±10	6,8±1,4	13,6±5	0,8±0,02	10,4±0,2	116±40	1,31
248	$6,7 \cdot 10^{17}$	14,45	128,2±0,1	29,6±3,8	6,5±0,6	12,8±2	1,2±0,009	13,5±0,1	121±14	1,76

XV. táblázat: A polimer céltárgyakból különböző körülmények között készült rétegek ellipszogramjainak illesztése Tauc–Lorentz-oszcillátorral. A jelölések sorrendben: p nyomás, MSE az illesztés átlagos négyzetes eltérése, d_f rétegvastagság, A_{TL} , E_{TL} , C_{TL} , E_{TLG} az oszcillátor amplitúdója, energiája, szélessége, tiltotsáv-szélessége, d_2 a felületi érdesség vastagsága, Asp^3 az sp³ hibridizált atomok abszorpcióját leíró oszcillátor amplitúdója, E_{04TL} a Tauc–Lorentz-modell alapján meghatározott izoabszorpciós tiltotsáv-szélesség.



40. ábra: A polikarbonát (▲) és polietilén-tereftalát (●) céltárgyból készült rétegek sűrűsége. Az összehasonlítás megkönnyítése érdekében az üvegszerű szén céltárgyból készült rétegek sűrűségeit is feltüntettem szürke szimbólumokkal. A görbék a változások tendenciáit jelölik.

A polimer céltárgyakból készített rétegek törésmutatóit és extinkciós együtthatóit a 41. ábrán mutatom be. A törésmutatók minden esetben kisebbek, mint az üvegszerű szén céltárgyból készült rétegek törésmutatói. Az extinkciós együtthatók és a tiltotsáv-szélességek viszont olyan értékeket vesznek fel, mint a legnagyobb ($I_{vol} = 1,7 \cdot 10^{17}$ W/cm³, illetve $I_{vol} = 3,4 \cdot 10^{18}$ W/cm³) térfogati teljesítménysűrűségekkel üvegszerű szén céltárgyakból készült rétegeké. Ezek a megfigyelések arra utalnak, hogy minden polimer céltárgyból készült rétegben sp^2 hibridizált szénatomok vannak jelen. Emellett a törésmutatók, az extinkciós együtthatók és a tiltotsáv-szélességek nem változnak olyan jelentősen a térfogati teljesítménysűrűség változásával, mint az üvegszerű szén céltárgyból készült rétegek esetén. A viszonylag kicsi változásokban a következő tendenciák figyelhetők meg. Mindkét polimer céltárgy esetén a legkisebb teljesítménysűrűségek felől indulva a teljesítménysűrűség növelésével a törésmutatók növekednek, egyre nagyobb tartományt futnak be és maximális értéküket ($n_{max} \sim 2,27$) kisebb fotonenergiákon veszik fel ($E_{max} \sim 2$ eV). A legnagyobb törésmutatókat az $I_{vol} = 6 \cdot 10^{13}$ W/cm³, illetve $I_{vol} = 1,1 \cdot 10^{14}$ W/cm³ teljesítménysűrűségek (ArF lézer) mellett készült rétegek esetén figyelhetjük meg mindkét polimer céltárgy esetén. Ennél kisebb törésmutatóval és nagyobb tiltotsáv-szélességgel rendelkező rétegek készíthetők az $I_{vol} = 5,4 \cdot 10^{17}$ W/cm³, illetve $I_{vol} = 3,4 \cdot 10^{16}$ W/cm³ térfogati teljesítménysűrűséggel. A legnagyobb térfogati teljesítménysűrűségekkel ($I_{vol} = 1,1 \cdot 10^{19}$ W/cm³, illetve $I_{vol} = 6,7 \cdot 10^{17}$ W/cm³), azaz a fs-os KrF lézer jól fókuszált nyalábjával készült rétegek törésmutatói és extinkciós együtthatói a legkisebbek, és ennek megfelelően tiltotsáv-szélességük a legnagyobb.



41. ábra: a) b) PET és c) d) PC céltárgyból készült rétegek a) c) törésmutatója és b) d) extinkciós együtthatója a fotonenergia függvényében. A különböző színű görbék a rétegek készítéséhez használt különböző lézertípusokat jelölik. Továbbá e) a maximális törésmutató (piros szimbólumok), illetve a törésmutató változásának mértéke (zöld szimbólumok) és f) a törésmutató maximális értékéhez tartozó fotonenergia (piros szimbólumok), illetve a tiltotsáv-szélesség (zöld szimbólumok) a rétegek elkészítéséhez alkalmazott térfogati teljesítménysűrűség függvényében. A telt szimbólumok jelölik a PC, az üres szimbólumok jelölik a PET céltárgyból készült rétegeket. A görbék a változások tendenciáit mutatják.

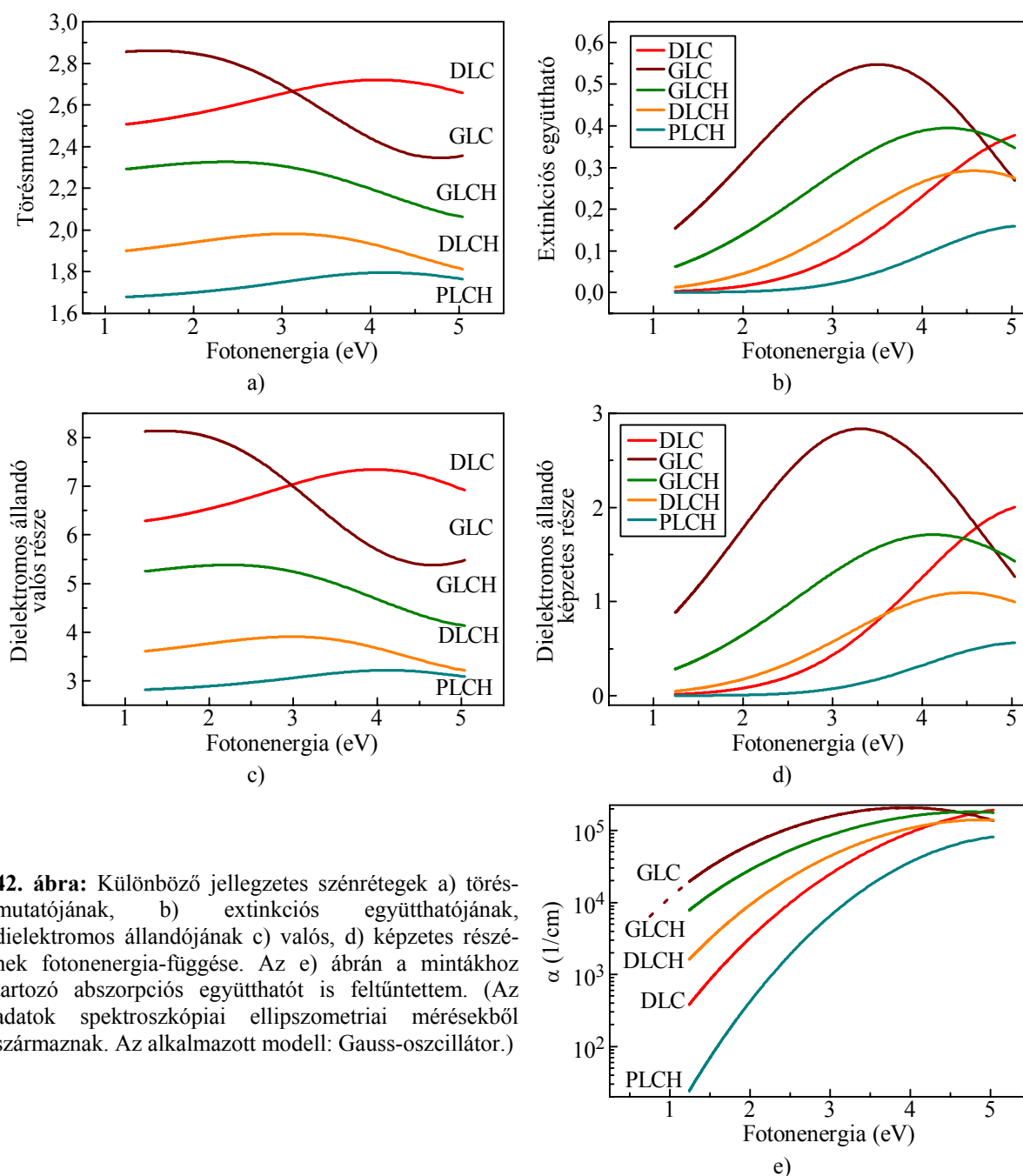
Mint azt az irodalmi áttekintés c. fejezetben bemutattam, a-C:H rétegek polimer céltárgyból történő előállítása során nemcsak egy nagy energiájú szén- és hidrogénrészecskékből, -molekulákból álló anyagfelhő keletkezik, hanem egy cseppekből álló felhő is. Így a rétegek egy, a nagy energiájú szén- és hidrogénrészecskék által épített a-C:H mátrixból és az abba

beágyazódott polimercseppekből állnak. A legkisebb térfogati teljesítménysűrűségek (KrF excimerlézer, $\sim 10^{12} - 10^{13} \text{ W/cm}^3$) mellett a céltárgyon vastag olvadékréteg keletkezhet, így az ablációt és a réteg épülését alapvetően a cseppekből álló felhő határozza meg, a rétegek a céltárgy tulajdonságait tükrözik. A térfogati teljesítménysűrűség növelésével (ArF excimerlézer, $I_{\text{vol}} = 6 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^3$ és $I_{\text{vol}} = 1,1 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^3$) az olvadék cseppek kialakulásának valószínűsége csökken, mivel magasabb hőmérséklet jön létre. A réteget főleg a plazmából származó szén- és hidrogénatomok, -ionok építik. Mivel a felszínen a gáznemű vegyületet alkotó részecskék megtapadásának valószínűsége kicsi, ezért a rétegek hidrogéntartalma a céltárgyhoz viszonyítva csökken. A térfogati teljesítménysűrűség további növelésével (hibrid, KrF excimer- és festéklézer) az anyagfelhőben a hidrogénatomok és -ionok energiája is megnövekszik. A réteget így elérő részecskék nagyobb hatékonysággal hatolnak be a rétegbe, így a rétegek hidrogéntartalma ismét növekszik. Annak megértése, hogy a legnagyobb térfogati teljesítménysűrűségek alkalmazásakor a PET céltárgy esetén az oxigéntartalom miért csökken, további vizsgálatokat tesz szükségessé. Elképzelhető, hogy itt is a rétegek belső szerkezete és porozitása befolyásolja az oxigéntartalmat.

Összegzés: Összességében elmondható, hogy a lézerek típusától függő, igen eltérő előállítási körülmények számszerűsítésére alkalmas mennyiség a térfogati teljesítménysűrűség, amely nemcsak az impulzus energiájától, hosszától és a foltmérettől függő teljesítménysűrűséget veszi figyelembe, hanem a hullámhossz változását is, a céltárgy abszorpciós együtthatója révén. Az általam alkalmazott térfogati teljesítménysűrűségek esetén az üvegszerű szén céltárgyból a ps-os hibrid lézer segítségével grafitszerű rétegeket lehet előállítani. A polimer-szerű céltárgyakat tekintve az általam alkalmazott térfogati teljesítménysűrűségek mellett, így a ps-os lézer impulzusai segítségével előállított rétegek sűrűsége mindig meghaladja a céltárgy sűrűségét, miközben a céltárgyhoz viszonyítva a rétegek hidrogénben és oxigénben szegényebbek, mint a kiindulási céltárgy. A legnagyobb hidrogéntartalmú és tiltotsáv-szélességű rétegek a jól fókuszált ps-os hibrid lézer nagy térfogati teljesítménysűrűségű impulzusaival állíthatók elő.

5.5. Hidrogénezett amorf szénrétegek minősítése törésmutatójuk és tiltottsáv-szélességük alapján

A 24., 32., 38. és 41. ábrák alapján a reaktív PLD-vel és eltérő lézerekkel készített gyémántszerű, hidrogénezett és hidrogénmentes grafitos, illetve polimerszerű rétegek optikai tulajdonságai igen eltérőek.



42. ábra: Különböző jellegzetes szénrétegek a) törésmutatójának, b) extinkciós együtthatójának, dielektromos állandójának c) valós, d) képzetes részének fotonenergia-függése. Az e) ábrán a mintákhoz tartozó abszorpciós együtthatót is feltüntettem. (Az adatok spektroszkópiai ellipszometriai mérésekből származnak. Az alkalmazott modell: Gauss-oszcillátor.)

Az igen eltérő törésmutatókat és extinkciós együtthatókat szemlélteti a 42. ábra. Az ábrán a minták dielektromos állandóját és abszorpciós együtthatóját is feltüntettem. Jól látható, hogy még a leginkább abszorbeáló, azaz a legnagyobb extinkciós együtthatójú grafityszerű és hidro-

génezett grafitszerű rétegek esetében is a törésmutató és a dielektromos állandó valós része hasonlóan változik a fotonenergiával. Az abszorpciós együtthatók fotonenergia-függését bemutató ábráról közvetlenül leolvashatjuk a rétegek E_{04} optikai tiltotsáv-szélességét (azt a fotonenergia-értéket, ahol az abszorpciós együttható felveszi a 10^4 1/cm értéket). Az ábrán, illetve ebben a fejezetben az irodalmi nevezéktannak megfelelően a hidrogénezett gyémántszerű rétegeket is feltüntettem. Az optikai tulajdonságok a rétegek típusának változásával a következőképpen alakulnak:

- A grafitos hidrogénmentes rétegek törésmutatója az egész vizsgált fotonenergia-tartományban magas, és a tartomány egészében anomális diszperziót mutat, miközben az abszorpciós együtthatója nagy.
- A gyémántszerű rétegek ugyancsak nagy törésmutatóval rendelkeznek, azonban a vizsgált fotonenergia-tartomány jelentős részében normális diszperziót mutatnak, miközben abszorpciós együtthatójuk kis fotonenergiákon kis értékeket ér el, majd a fotonenergia növekedésével nő.
- Ha a rétegek kis mennyiségben hidrogént tartalmaznak, de a szénatomok alapvetően sp^2 hibridizált állapotban vannak, azaz ha a hidrogénezett grafitszerű rétegeket tekintjük, akkor a törésmutató értéke a vizsgált fotonenergia-tartományban alacsonyabb a hidrogénmentes rétegekhez viszonyítva, és a tartomány jelentős részében anomális diszperziót mutat. E rétegek abszorpciós együtthatója a hidrogénmentes grafitszerű rétegekét közelíti meg.
- A hidrogénben és sp^3 hibridizált szénatomokban gazdagabb, hidrogénezett gyémántszerű rétegek törésmutatója még alacsonyabb, mint a hidrogénezett grafitszerű rétegeké, de már a vizsgált fotonenergia-tartomány nagyobb részében mutat normális diszperziót. Az abszorpciós együttható értéke kisebb értéket vesz fel, a gyémántszerű rétegekét közelíti meg.
- Hidrogénben és sp^3 hibridizációjú szénatomokban leggazdagabb rétegek a polimerszerű rétegek, melyek törésmutatója és abszorpciós együtthatója a legalacsonyabb, miközben a törésmutatójuk a teljes vizsgált fotonenergia-tartományban normális diszperziójú.

A 24., 32., 38. és 41. ábrák jól mutatják, hogy az optikai tulajdonságok változását jól jellemzi három paraméter: a maximális törésmutató értéke n_{max} , a hozzátartozó fotonenergia E_{max} (későbbiekben: maximumhoz tartozó fotonenergia), illetve az E_{04} optikai tiltotsáv-szélesség. Ennek a megfigyelésnek az ellenőrzésére megvizsgáltam nagyszámú (89 db), különböző technikákkal [51, 77, 82, 92, S6, S1, S2, S3] előállított a-C, illetve a-C:H réteg optikai tulajdonságait. A rétegek minden esetben szilíciumhordozón helyezkedtek el. A rétegek típusa a hidrogénezett polimerszerű rétegektől, a hidrogénezett gyémántszerű és grafitszerű rétegeken

át egészen hidrogénmentes grafityszerű és gyémántszerű rétegekig változott. A XVI. táblázatban feltüntettem, hogy a rétegek típusának meghatározása milyen kísérleti módszerekkel történt.

	DLC	GLC	DLCH	GLCH	PLCH
XPS	[92]				
XANES	[92]				
LISAW	[92]				
n° reflexió	[92]				
Raman-sp.	[92, S1, S2] [51]		[82, 77, S1, S2]	[82, 77]	[82, 77, S1, S2]
Infravörös sp.	[S1, S2]		[77, S1, S2]	[77]	[77, S1, S2]
RBS, ERDA	[S1, S3]	[S3]	[S1, S3]	[S3]	[S1, S3]
nano-keménységmérés	[S1]		[S1]		[S1]
SE	[S1, S2, S3] [51, S3]		[77, 93, S6, S1, S2]	[77, 93, S6, S3]	[77, 93, S6, S1, S2, S3]
foto-lumineszcencia sp.			[77, 93, S6]	[77, 93, S6]	[77, 93, S6]

XVI. táblázat: A nagyszámú eltérő típusú a-C és a-C:H réteg típusának meghatározására használt módszerek felsorolása. A táblázatból leolvasható, hogy egy adott típushoz tartozó rétegek melyik hivatkozásban kerültek bemutatásra, illetve, hogy az adott hivatkozásban milyen mérőmódszerrel határozták meg a rétegek típusát. A jelölések sorrendben XPS: röntgen fotonenergia spektroszkópia, XANES: röntgen abszorpciós élközei spektroszkópia, LISAW: lézer indukált felületi hullámok, n° reflexió: neutron reflexió, sp.: spektroszkópia, RBS: Rutherford-visszaszórásos spektrometria, ERDA: rugalmasan meglökött magok detektálása, SE: spektroszkópiai ellipszometria.

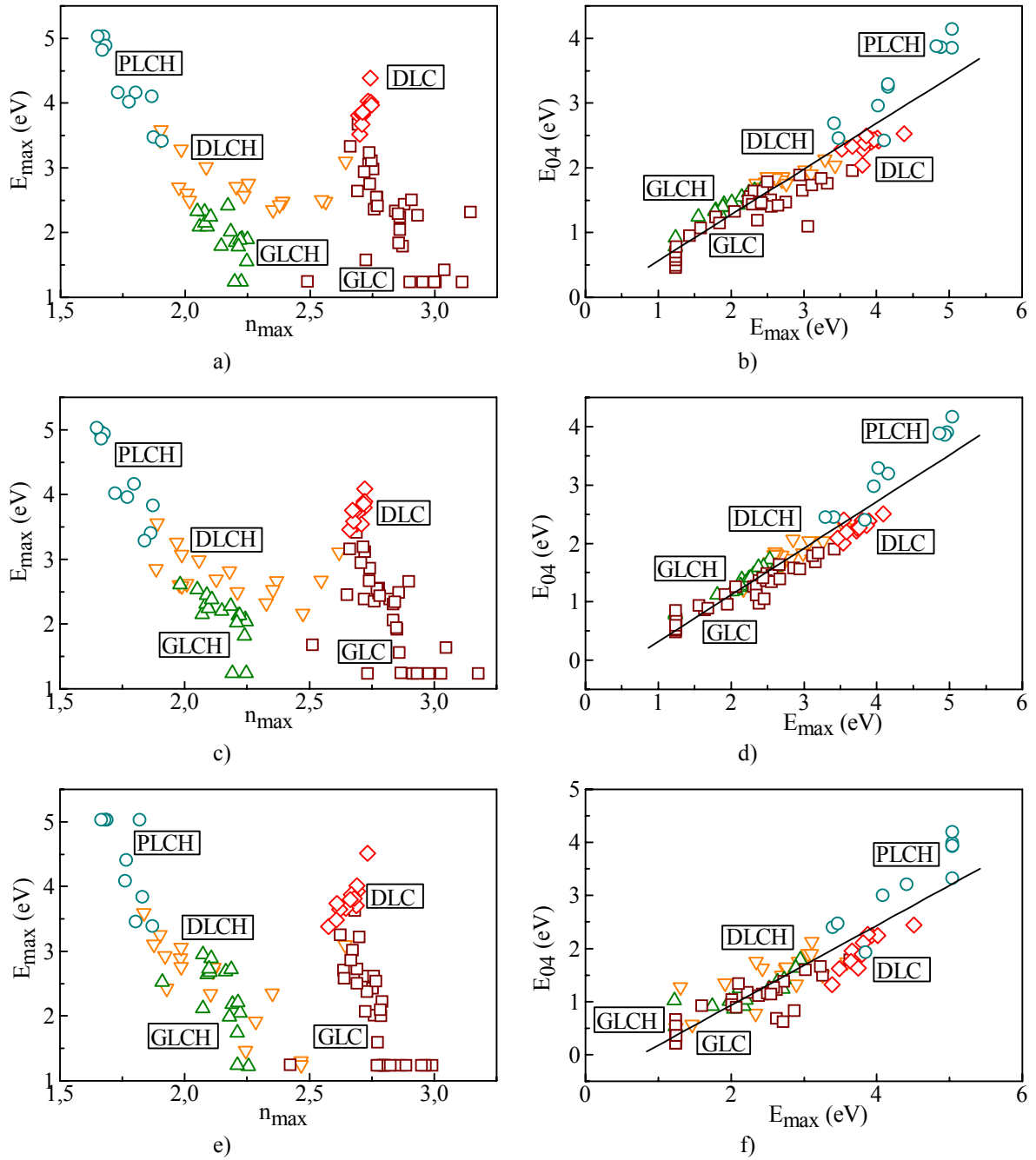
A rétegek optikai tulajdonságainak leírására Tauc–Lorentz-oszcillátort, Gauss-oszcillátort, illetve Cauchy-modellt használtam. Az illesztések eredményeül adódó törésmutató és abszorpciós együttható spektrumokból meghatároztam n_{max} , E_{max} és E_{04} értékét, és ezek változását vizsgáltam a minták típusának változásával. A következőkben az ebből az analízisből adódó eredményeket ismertetem.

Amorf szénrétegek optikai tulajdonságának leírására igen elterjedten használt modell a Tauc–Lorentz-oszcillátor. A nagyszámú minta leírása során a modell jól le tudta írni a mért Ψ és Δ adatokat, ahogy az a 4.2.5. alfejezet 15. ábráján is látható. Az MSE értéke 11,9 körül változott. Ha a rétegek Tauc–Lorentz-oszcillátorral meghatározott törésmutató maximumának függvényeként ábrázoljuk a hozzájuk tartozó fotonenergiákat, akkor a 43. a) ábrán látható, viszonylag összefüggő sávot kapjuk. A sávban az azonos típusú rétegek adatai azonos helyen találhatók:

- A hidrogénezett polimerszerű (PLCH) rétegek adatai a kis maximális törésmutatóval és a nagy maximális törésmutatóhoz tartozó energiával jellemezhető tartományban helyezkednek el.
- A kevesebb hidrogént és sp^3 hibridizált szénatomot tartalmazó hidrogénezett gyémántszerű (DLCH) rétegek adatai, amelyekben azonban a szén-szén kötésben résztvevő sp^3 hibridizált szénatomok száma magasabb, mint a hidrogénezett polimerszerű rétegekben, abban a

tartományban találhatók, amely nagyobb törésmutatóval, de kisebb maximális törésmutatóhoz tartozó fotonenergiával jellemezhető.

- Az igen kevés hidrogént, de sok sp^2 hibridizált szénatomot tartalmazó hidrogénezett grafit-szerű (GLCH) rétegek abban a tartományban találhatók, amely még kisebb maximumhoz tartozó energiával, de a hidrogénezett gyémántszerű rétegekéhez hasonló, vagy kicsit nagyobb maximális törésmutatóval jellemezhető.



43. ábra: a) c) e) a maximális törésmutatóhoz tartozó fotonenergia a maximális törésmutató függvényében, illetve b) d) és e) az optikai tiltotsáv-szélesség a maximális törésmutatóhoz tartozó fotonenergia függvényében. Az a) b) ábrán a Tauc-Lorentz-oszcillátorral, a c) és d) ábrán a Gauss-oszcillátorral, illetve az e) és f) ábrán a Cauchy-moddellel meghatározott adatok láthatók.

A hidrogént nem tartalmazó rétegek attól függően, hogy bennük milyen hibridizációjú szénatomok dominálják a kötésszerkezetet, két tartományban fordulnak elő.

- A sok sp^3 hibridizált szénatomot tartalmazó hidrogénmentes gyémántszerű (DLC) rétegek a nagy maximumhoz tartozó fotonenergiával és nagy maximális törésmutatóval leírható részt foglalják el.
- A főleg sp^2 hibridizált szénatomokat tartalmazó hidrogénmentes grafitszerű (GLC) rétegek adatai a kis maximumhoz tartozó fotonenergiával és nagy törésmutatóval jellemezhető tartományban helyezkednek el.

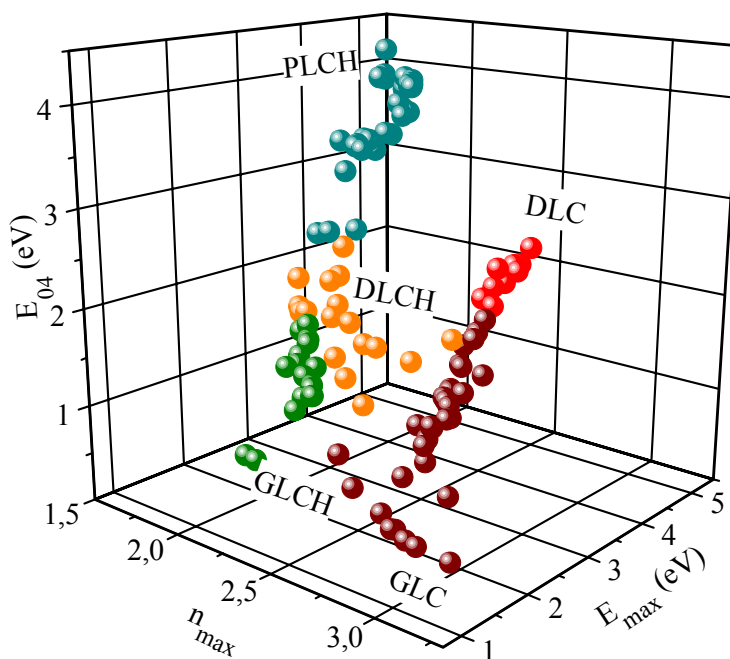
Ha a Tauc–Lorentz-oszcillátorral meghatározott tiltotsáv-szélességet a maximális törésmutatóhoz tartozó fotonenergia-érték függvényében ábrázoljuk, akkor a 43. b) ábrán látható keskeny, egyenes mentén növekvő sávot kapjuk. Ebben a sávban is az azonos típusú rétegek adatai azonos tartományokban találhatók. A hidrogénezett és hidrogénmentes grafitszerű, GLC, illetve GLCH, rétegek adatai a sáv kis E_{max} , illetve E_{04} értékkel jellemezhető szélén helyezkednek el. Ezt a tartományt a hidrogénezett és hidrogénmentes gyémántszerű, DLC, illetve a DLCH, rétegekhez tartozó adatok követik. Ezek nagy tiltotsáv-szélességgel, és rendre nagy, illetve közepes E_{max} értékkel jellemezhető területeken találhatók. A sáv nagy E_{04} – E_{max} szélén a nagy hidrogéntartalmú polimerszerű PLCH rétegek adatai figyelhetők meg.

A Tauc–Lorentz-oszcillátor kidolgozásakor feltételezték, hogy a sávél alatt az anyag nem abszorbeál. Továbbá a dielektromos állandó képzetes részének a sávél feletti viselkedésére is tettek megszorításokat, ahogy azt a 2.3.4. fejezetben bemutattam. Ilyen megszorításokat nem találunk a Gauss-oszcillátornál, így annak ellenőrzésére, hogy a fenti eredmények nem ezeknek a megszorításoknak a következményei a mintákon mért Ψ és Δ spektrumokat kiértékeltem Gauss-oszcillátor segítségével is. A Gauss-oszcillátorral végzett illesztések MSE-értékei ($\sim 15,5$) nagyobbak voltak, mint a Tauc–Lorentz-oszcillátor esetén tapasztaltak, azonban a 15. ábrának megfelelően még mindig jól jellemezték azokat. Az eredményül adódó optikai tulajdonságokból meghatározott E_{max} értékeket a 43. c) ábrán az n_{max} , az E_{04} értékeket a 43. d) ábrán az E_{max} értékek függvényeként ábrázoltam. Mindkét esetben a Tauc–Lorentz-oszcillátor esetén megfigyelt sávokat találjuk. Ezekben a különböző típusú rétegek adatai a fent elmondottakhoz hasonlóan helyezkednek el. A Tauc–Lorentz-oszcillátorral történő illesztéshez képest a különböző mintákhoz rendelt pontok a grafikonokon kompaktabb csoportokba rendeződnek, kevesebb a kiszóró adat.

Annak ellenőrzésére, hogy a fent bemutatott tulajdonság nem a Tauc–Lorentz-, illetve Gauss-oszcillátorokban matematikailag kikényszerített Kramers–Kronig-konzisztencia eredménye-e, hanem a rétegek tényleges optikai tulajdonságainak következménye, a rétegek optikai

tulajdonságainak leírására kipróbáltam a Cauchy-modellt is. Ez az illesztés előzőeknél rosszabbul írta le a mért Ψ és Δ adatokat, amit a magasabb átlagos MSE-érték ($\sim 24,7$), illetve a 15. ábra is mutat. Ennek ellenére az optikai adatokból meghatározott E_{04} , n_{max} , E_{max} értékek hasonló sávokat rajzolnak ki, mikor E_{max} -ot n_{max} , illetve E_{04} -et E_{max} függvényében ábrázoljuk. A sávokon a különböző típusú rétegek adatai hasonlóan helyezkednek el, mint azt a Tauc-Lorentz-oszcillátorral, illetve Gauss-oszcillátorral meghatározott adatok esetén láttuk. A legnagyobb különbséget az E_{max} - E_{04} diagramot tekintve figyelhetjük meg. A legtöbb PLCH réteg ugyanazzal az E_{max} értékkel rendelkezik, amely a mérési tartomány felső határán van. (A grafikonon itt több pont átfedésben van.)

A mindhárom modell esetén megfigyelt tendenciák elemzése előtt bemutatom azt az összefoglaló háromdimenziós ábrát (44. ábra), amelyen a Gauss-oszcillátor segítségével meghatározott E_{04} értékeket mind az n_{max} , mind E_{max} függvényében ábrázoltam.



44. ábra: A különböző típusú rétegek tiltotsáv-szélessége a maximális törésmutató, illetve az ehhez tartozó fotonenergia függvényében.

A térbeli ábrán a hidrogénezett polimerszerű rétegek a kis n_{max} , nagy E_{max} és E_{04} értékeknél található PLCH-tartományban találhatók. A hidrogéntartalom csökkentésével az adatok nagyobb n_{max} , kisebb E_{04} , illetve E_{max} értékek felé tolódnak el, elérve a DLCH-, illetve GLCH-tartományt. A hidrogénmentes szeneket tekintve a kirajzolódó görbe kettéválik. A grafitszerű rétegek adatai a legmagasabb n_{max} , illetve legkisebb E_{max} és E_{04} értékeket mutató GLC-tartományban találhatók. A gyémántszerű rétegek ugyanakkor a nagy E_{max} , E_{04} és n_{max} értékekkel leírható DLC-területen helyezkednek el.

A görbék értelmezéséhez az 2.1.1.-es fejezetben összefoglaltakat kell figyelembe vennünk:

- A polimerszerű PLCH rétegekben az sp^2 hibridizált atomok koncentrációja kicsi, azaz kevés π elektron található a szerkezetben. Ennek megfelelően a vizsgált fotonenergia-tartományban az abszorpció mértéke kicsiny, nagy a rétegek tiltotsáv-szélessége. A dielektromos állandó képzetes részében a π elektronok gerjesztéséből származó abszorpciós tartomány egyrészt $\sim 4-6,5$ eV-nál található [2, 65, 77], másrészt keskeny. Ennek megfelelően a dielektromos állandó – törésmutatóhoz hasonlóan viselkedő – valós része a vizsgált fotonenergia-tartomány jelentős részében normális diszperziót mutat, így a törésmutató nagy fotonenergiákon éri el maximális értékét, E_{max} nagy. A törésmutató ugyanakkor alacsony értéket vesz fel, aminek hátterében az áll, hogy az abszorpciós tartománynál kisebb fotonenergiákat vizsgáljuk és ezen rétegek sűrűsége, és az egy atomra jutó átlagos elektronok száma kicsi. Azaz a polimerszerű rétegek a kis n_{max} , nagy E_{max} és E_{04} értékekkel leírható PLCH-tartományban helyezkednek el.
- A hidrogénezett gyémántszerű rétegekben a hidrogénkoncentráció már kisebb. A rétegekben az sp^2 hibridizált szénatomok száma is megnő annak ellenére, hogy a szén-szén kötésekben résztvevő sp^3 hibridizációjú atomok száma az ilyen típusú rétegekben nagyobb, mint a polimerszerű mintákban. Az sp^2 hibridizációjú szénatomok számának növekedése miatt a rétegekben megnő a vizsgált fotonenergia-tartományban is gerjeszthető π elektronok száma, azaz megnő a rétegek abszorpciója, lecsökken a tiltotsáv-szélesség. Ugyanakkor ε_2 -ben a π gerjesztéshez tartozó sáv kisebb fotonenergiák felé tolódik, és szélessége megnő [2, 65, 77]. Ennek megfelelően ε_1 és n egyre nagyobb mértékben mutat anomális diszperziót, ami azzal jár, hogy E_{max} egyre kisebb értékek felé tolódik el. A törésmutató maximális értéke ugyanakkor növekszik, mivel a hidrogéntartalom csökkenésével a sűrűség és az egy atomra jutó elektronok átlagos száma egyre nagyobb lesz. Összefoglalva elmondható, hogy a polimerszerű rétegektől elindulva a hidrogénezett gyémántszerű rétegek felé a rétegek adatai eltolódnak a PLCH-területről a kissé nagyobb n_{max} , illetve kisebb E_{04} , E_{max} értékeknél található DLCH-tartományba.
- A hidrogénezett grafitszerű rétegekben a hidrogéntartalom tovább csökken a DLCH rétegekhez viszonyítva, miközben a rétegekben az sp^2 hibridizált szénatomok száma tovább nő. A rétegek a vizsgált tartományban egyre jobban abszorbeálódnak, a tiltotsáv-szélesség tovább csökken. A π elektronok gerjesztéséhez köthető abszorpciós sáv a dielektromos állandó képzetes részében egyre jobban kiszélesedik, aminek következtében ε_1 , és így n a vizsgált fotonenergia-tartomány nagy részében anomális diszperziót mutat, azaz

E_{max} értéke tovább csökken. A törésmutató maximális értéke ugyanakkor növekszik, mivel a rétegek sűrűsége és az egy atomra jutó elektronok átlagos száma tovább nő. Így a rétegek adatai a kis E_{max} , E_{04} és közepes n_{max} értékekkel jellemezhető GLCH-tartományban találhatók.

A hidrogénmentes rétegek optikai adatai a DLC- és a GLC-tartományok között változnak:

- Előbbiben a kevés sp^2 hibridizációjú szénatomot tartalmazó, gyémántszerű rétegek találhatók. Ezek a kis mennyiségű π elektronok miatt kismértékben abszorbeálnak és nagy a tiltotsáv-szélességük. Dielektromos állandójuk képzetes részét a σ elektronok gerjesztése dominálja, amelyekhez tartozó abszorpciós sáv a vizsgált tartománynál nagyobb fotonenergiákon található. Így ϵ_1 , azaz n a vizsgált fotonenergia-tartomány nagy részében normális diszperziót mutat, E_{max} értéke nagy. Mivel a rétegek tisztán szénatomokat tartalmaznak és sűrűségük is nagy, ezért a törésmutató értéke magas.
- A lényegében sp^2 hibridizált szénatomok alkotta grafitszerű rétegek a GLC-tartományban találhatók. Ezek a vizsgált fotonenergia-tartományban a nagyszámú π elektron révén erősen abszorbeálnak és kicsi a tiltotsáv-szélességük. Ugyanakkor a π elektronok gerjesztéséhez tartozó sáv egyre jobban kiszélesedik, a rétegek törésmutatója a vizsgált fotonenergia-tartományban egyre nagyobb mértékben mutat anomális diszperziót, E_{max} egyre kisebb értéket vesz fel. A törésmutató értéke ugyanakkor nagy értéket vesz fel, mivel a rétegek tisztán szénatomokból állnak és sűrűségük nagy. A rétegek adatai tehát a kis E_{max} , E_{04} és nagy n_{max} értékeknél található GLC-területen helyezkednek el.

Összegzés: Megvizsgáltam nagyszámú $a-C$, illetve $a-C:H$ réteg optikai tulajdonságait spektroszkópiai ellipszometria segítségével, három különböző modell alkalmazásával. Az $a-C$ és $a-C:H$ rétegek optikai tulajdonságai jól jellemezhetők a törésmutató által a vizsgált fotonenergia-tartományban felvett maximális értékkel (n_{max}), illetve az ehhez tartozó fotonenergia (E_{max}) értékkel és az optikai tiltotsáv-szélességgel (E_{04}). Bár az optikai tulajdonságok meghatározása az 1,24-5 eV fotonenergia-tartományban nem teszi lehetővé a rétegek kvantatív elemzését, mégis jól használható a kvalitatív analízisre. Ha E_{max} -ot n_{max} függvényében ábrázoljuk, akkor egy keskeny, görbült összefüggő sáv rajzolódik ki, míg ha E_{04} -et E_{max} függvényében ábrázoljuk, akkor egy monoton növekvő egyenes sávot kapunk. Mindkét diagramon az azonos típusú rétegek azonos tartományokban helyezkednek el, bár az utóbbi esetben a GLC és GLCH rétegek, illetve a DLC és DLCH rétegek tartományai átfednek. A két ábrázolási módot egyesítve egy térbeli ábrában, az esetleges fedések feloldhatók. Ha ismerjük egy szénréteg optikai adatainak hullámhossz függését, akkor ez az ábrázolási mód felhasználható annak meghatározására, hogy a réteg milyen típusú. Tehát ez az ábrázolási mód a rétegek „optikai” fázisdiagramjaként használható.

6. Tézisszerű összefoglalás

I. Különböző hidrogén háttérgáz nyomások (p_{H_2}) mellett nagy tisztaságú grafit céltárgy alkalmazásával hidrogénmentes és hidrogénezett amorf szénrétegeket készítettem. Megállapítottam, hogy az általam választott energiasűrűség és céltárgy-hordozó távolság mellett a nyomás változtatásával alapvetően három, eltérő típusú amorf szénréteg állítható elő.

- Kis nyomásokon ($p_{H_2} \ll 10^{-1}$ Pa) hidrogénmentes gyémántszerű szénrétegek jönnek létre, amelyek nagy mennyiségben tartalmaznak sp^3 hibridizációjú szénatomokat, keménységük és sűrűségük a gyémántét közelíti meg, Young modulusuk, tiltotsáv-szélességük nagy, illetve törésmutatójuk az általam vizsgált fotonenergia-tartományban nagy és a gyémántra jellemző diszperziót mutat [S1].
- Közepes nyomások mellett ($p_{H_2} \sim 1$ Pa) hidrogénezett grafitszerű rétegek állíthatók elő. Ezen rétegek kötősszerkezetét a rétegben megjelenő sp^2 hibridizációjú szénatomok határozzák meg. A nyomás növelésével csökken a rétegek sűrűsége, keménysége, Young modulusa, tiltotsáv-szélessége, illetve a törésmutató által befutott értéktartomány. Ugyanakkor a rétegek törésmutató diszperziója is megváltozik, a grafitra jellemző karakterisztikát mutatják [S1].
- Nagy nyomások mellett ($1 \text{ Pa} \ll p_{H_2}$) hidrogénezett polimerszerű rétegek készíthetők. Ezek nagy mennyiségben tartalmaznak hidrogént, és sp^3 hibridizált szénatomokat, ez utóbbiak nagy részéhez hidrogénatomok kötődnek. A rétegek sűrűsége, keménysége, Young modulusa és a törésmutató által befutott tartomány a nyomás növelésével tovább csökken. A rétegek tiltotsáv-szélessége a nyomás növelésével ebben a tartományban nő [S1].

II. Hidrogén és metán háttérgázokban különböző nyomások mellett üvegszerű szén céltárgyból lézerrel keltett plazma alkalmazásával készített hidrogénmentes és hidrogénezett amorf szénrétegek mikroszkopikus és makroszkopikus tulajdonságait vizsgáltam. Megállapítottam, hogy hidrogénben és metánban a háttérgáz kémiai minőségétől függetlenül a rétegek típusa a nyomás növelésével azonos módon változik. A két vizsgált gázkörnyezetet tekintve, az alkalmazott energiasűrűség és céltárgy-hordozó távolság esetén a kis ($p \ll 1$ Pa), közepes ($p \sim 1$ Pa) és nagy ($p > 1$ Pa) nyomásokon készült rétegek rendre gyémántszerűek, hidrogénezett grafitszerűek, illetve polimerszerűek. Megállapítottam, hogy e hasonlóságok mellett a különböző háttérgázban készült rétegek szén-hidrogén kötéseikben és vastagságukban eltéréseket mutatnak. A hidrogén háttérgázban leválasztott rétegekben a szén-hidrogén kötések jel-

legzetesen két szerkezeti egységben fordultak elő ($\text{sp}^3\text{-CH}_2$, illetve $\text{sp}^3\text{-CH}$), a metán háttérgázban épített rétegek esetén ilyen kitüntetett struktúrát nem találtam. Megállapítottam, hogy míg a közepes és nagy nyomású metánatmoszférában leválasztott rétegek vastagsága másfélszerese a vákuumban készített réteg vastagságának, addig a hidrogéngázban leválasztott rétegek vastagsága csak $\sim 1,2$ -szeresére nő a háttérgáz nyomásának növelésével [S2].

III. Elemeztem a reaktív háttérgázban végzett impulzuslézeres rétegépítés fizikai és kémiai folyamatait. A kísérleti eredmények alapján megállapítottam, hogy hidrogénezett amorf szénrétegek leválasztásakor a különböző nyomástartományokon a különböző folyamatok eltérő mértékben játszanak szerepet a rétegek tulajdonságainak kialakításában. Megállapítottam, hogy hidrogén és metán háttérgáz esetén kis nyomásokon, ahol a háttérgáz lényegesen nem befolyásolja a plazma kiterjedését, a rétegek tulajdonságaiért a plazma kialakuláskor szerzett sebessége a felelős. Közepes nyomásokon a rétegek tulajdonságait a plazma és a háttérgáz kölcsönhatása miatt alapvetően a rétegépítő részecskék sebességének csökkenése határozza meg. Ez hidrogénatmoszférában a szénplazma lassulását, míg metánatmoszférában a plazma lassulása mellett a metán részecskék gyorsulását is jelenti. Nagy nyomásokon a lejátszódó kémiai folyamatok, illetve a háttérgáz részecskéinek beépülése jut jelentős szerephez. A szén és metánmolekula, illetve szén és hidrogénmolekula ütközése során kialakuló lehetséges szénhidrogényökök számával magyaráztam az eltérő atmoszférákban leválasztott rétegek szén-hidrogén kötése között megfigyelt eléréseket, illetve a metán részecskék beépülésével értelmeztem a metánatmoszférában készült rétegek nagyobb vastagságát [S1, S2].

IV. Különböző hullámhosszúságú, ns-os és ps-os tartományban működő impulzuslézerek segítségével üvegszerű szén és polimer céltárgyak használatával szén és hidrogénezett szén vékonyrétegeket készítettem. Megmutattam, hogy a lézerek típusától függő, igen eltérő előállítási körülmények számszerűsítésére és összehasonlítására alkalmas mennyiség a térfogati teljesítménysűrűség – a teljesítménysűrűség és a céltárgy adott hullámhosszhoz tartozó abszorpciós együtthatójának szorzata –, amely nemcsak az impulzusenergiától, impulzushossztól és az ablált folt méretétől függ, hanem a hullámhossz változását is figyelembe veszi a céltárgy abszorpciós együtthatója révén. Megmutattam, hogy az általam alkalmazott térfogati teljesítménysűrűségek esetén az üvegszerű szén céltárgyakból a legjobb minőségű gyémánszerű szénréteget az ArF excimerlézer segítségével lehet előállítani; a KrF excimerlézer és a ps-os hibrid, KrF excimer- és festéklézer segítségével grafitosabb rétegek készíthetők. A polimerszerű céltárgyakat tekintve megállapítottam, hogy az általam alkalmazott térfogati

teljesítménysűrűségek esetén a rétegek sűrűsége meghaladja a céltárgy sűrűségét, miközben a céltárgyhoz viszonyítva minden esetben csökken a rétegek hidrogén- és oxigéntartalma. Megállapítottam, hogy a legnagyobb hidrogéntartalmú és tiltotsáv-szélességű rétegek a jól fókuszált ps-os impulzusokkal létrehozott legnagyobb térfogati teljesítménysűrűségek alkalmazásával állíthatók elő [S3].

V. Meghatároztam a-C, illetve a-C:H rétegek optikai tulajdonságait spektroszkópiai ellipszometria segítségével három különböző ellipszometriai modell alkalmazásával. A rétegek optikai tulajdonságát három paraméterrel jellemeztem: a törésmutató által a vizsgált fotonenergia-tartományban felvett maximális értékkel (n_{max}), illetve az ehhez tartozó fotonenergia (E_{max}) értékkel és az optikai tiltotsáv-szélességgel (E_{04}). Megmutattam, hogy bár az optikai tulajdonságok ismerete az 1,24-5 eV fotonenergia-tartományban nem teszi lehetővé a rétegek kvantitatív elemzését, mégis jól használható a rétegek jellegének meghatározására. Ha a rétegek paramétereinek közül E_{max} -ot n_{max} függvényében ábrázoljuk, akkor egy görbült összefüggő sáv rajzolódik ki, míg ha E_{04} -et E_{max} függvényében ábrázoljuk, akkor egy monoton növekvő, keskeny, egyenes sávot kapunk. Mindkét esetben az azonos típusú rétegek adatai azonos tartományokban helyezkednek el, bár az utóbbit tekintve a hidrogénezett és hidrogénmentes grafityszerű és a hidrogénezett és hidrogénmentes gyémántszerű rétegek tartományai átfednek. Megmutattam, hogy a két ábrázolási módot egyesítve egy háromdimenziós ábrában, ezek az átfedések feloldhatók. Megmutattam, hogy ez az ábrázolási mód a rétegek „optikai” fázisdiagramjaként értelmezhető, tehát felhasználható annak meghatározására, hogy a rétegek milyen típusúak. Ezenfelül megadtam a különböző tartományok elhelyezkedésének kötés szerkezeti magyarázatát [S4].

7. Angol nyelvű összefoglaló

I. Hydrogen free and hydrogenated amorphous carbon films were deposited by ablating high purity graphite targets in hydrogen ambient of different pressure (p_{H_2}). It was established that three different type of amorphous carbon films can be deposited at the applied laser fluence values and target – substrate distances when varying the pressure.

- At low pressures ($p_{H_2} \ll 10^{-1}$ Pa) hydrogen free diamond-like films are formed, which contain high amount of sp^3 hybridized carbon atoms. The hardness and density values of these films are close to that of diamond, while their Young modulus and band gap value is high. Both the high value and the dispersion of their refractive index resembles that of diamond [S1].
- At medium pressures ($p_{H_2} \sim 1$ Pa) hydrogenated graphite-like carbon films can be deposited. The bonding structure of these films is determined by the sp^2 hybridized atoms appearing in the structure. With increasing pressure the density, Young modulus, band gap values and refractive index of the films decreases. The dispersion of their refractive index also changes; it shows the characteristics of graphite [S1].
- At high pressures ($1 \text{ Pa} \ll p_{H_2}$) the deposition of hydrogenated polymer-like films can be achieved. These films contain high amount of hydrogen and sp^3 hybridized carbon atoms. The density, hardness, Young's modulus and refractive index decrease while their band gap increases with the further increase of pressure [S1].

II. The microscopic and macroscopic properties of hydrogen free and hydrogenated amorphous carbons films, deposited from the laser plasma of a glassy carbon disk placed in hydrogen and methane atmosphere of increasing pressure were investigated. It was established that the type of the films changes in a similar way in the increasing pressure of methane and hydrogen atmospheres independently from the chemical composition of the background gas. Regarding the two investigated atmospheres at the applied laser fluences and substrate-target distances the films deposited at low ($p \ll 1$ Pa), medium ($p \sim 1$ Pa) and high ($p \gg 1$ Pa) pressures are diamond-like, hydrogenated graphite-like and polymer-like, respectively. It was established that besides these similarities the films prepared in different background gases differ in their carbon-hydrogen bondings and their thickness. A dominant amount of the bonded hydrogen in the films prepared in hydrogen are localized in $sp^3\text{-CH}_2$ and $sp^3\text{-CH}$ sites, while in the films deposited in methane, no such dominance can be observed: the hy-

drogen bonded in the films are not bond preferentially in these structures. The films prepared in medium and high pressure methane have thicknesses one and a half times larger than that of the film deposited in vacuum, while the films deposited in hydrogen are only 1.2 times thicker than those deposited in vacuum [S2].

III. The physical and chemical processes of reactive pulsed laser deposition of carbon based films in hydrogen and methane atmospheres were analyzed. According to the experimental data the different part processes of reactive PLD contribute to the film properties to a different degree when depositing at different pressures. At small pressures where the ambient gas does not significantly influence the expansion of the plasma, the initial velocity of the plasma acquired during the ablation is responsible for the film properties. At medium pressures the film properties are determined by the deceleration of the film building particles due to the interaction of the plasma and ambient. This means on one hand that the plasma particles are decelerated both in hydrogen and methane ambient and on the other hand that the gas particles containing carbon are accelerated. At high pressures the chemical reactions and the incorporation of the gas particles becomes important. The differences, observed between the films deposited in hydrogen and methane, are explained with the different number of the hydrocarbon radicals formed when carbon particle collide with the hydrogen and methane molecules. The higher thickness of the films deposited in methane gas is described as the consequence of the effective incorporation of the methane molecules [S1, S2].

IV. Using lasers operating in the ns and ps time regime with different wavelength, hydrogenated and hydrogen free carbon films were deposited from glassy carbon and polymer targets. It was demonstrated that the volumetric power density – the product of the power density and the absorption coefficient – is suitable to compare and define numerically the different deposition conditions determined by the type of the laser, since it does not only depend on the pulse energy, pulse length and ablated spot's size, but it also takes into account the change in the laser wavelength via the absorption coefficient of the target. It was demonstrated, that from the glassy carbon target regarding the investigated volumetric power densities the most diamond like carbon films could be deposited when using ArF excimer laser, and more graphitic films could be achieved with the KrF excimer laser and the hybrid KrF excimer dye laser system. Regarding the polymer targets it was shown that the density of the films at all volumetric power densities exceeds that of the original target, while the hydrogen and oxygen content decreases compared to the target material. Regarding the investigated volumetric

power densities the films with the highest hydrogen content and band gaps could be deposited with the highest power densities, i.e. with the pulses of the ps laser [S3].

V. A number of a-C and a-C:H films have been analyzed with spectroscopic ellipsometry in the 1.24-5 eV range. Three different function based models were used to model the optical properties of the films. The films were compared using three parameters, namely the highest refractive index (n_{max}), the corresponding photon energy (E_{max}) derived from their refractive index, and the optical band gap (E_{04}). It was shown that the knowledge of the photon energy dependence of the refractive index in the 1.24 – 5 eV ensures enough information to qualitatively describe the samples. Furthermore it was presented, that although the optical properties of the films derived from ellipsometric measurements may slightly depend on the applied model, the trends derived from the different modeling procedures are the same. When plotting the photon energy corresponding to the maximal refractive index as a function of the maximal refractive index a curved track emerges, while when E_{max} is plotted against the optical band gap a linear monotone increasing band is drawn out by the data points. In both cases the same types of films occupy different domains, but in the latter case the hydrogen free and hydrogenated graphite-like films and hydrogenated and hydrogen free diamond-like films do overlap. When combining the two diagrams in a three dimensional diagram these overlapping can be resolved. Therefore these type of diagrams behave like a phase diagram for a-C and a-C:H films and can be used to predict the type of the investigated film. The explanation of the optical phase diagram from the point of view of the bonding structure was also given [S4].

8. Saját publikációk

A tézispontokhoz kapcsolódó közlemények:

- [S1] J. Budai, Zs. Tóth, A. Juhász, G. Szakács, E. Szilágyi, M. Veres, M. Koós,
Reactive pulsed laser deposition of hydrogenated carbon thin films, the effect of hydrogen pressure
J. Appl. Phys. **100** (4) 043501(2006)
- [S2] J. Budai, S. Tóth, Zs. Tóth, M. Koós,
Diamond like carbon films prepared by reactive pulsed laser deposition in hydrogen and methane ambient
Applied Surface Science **253** (19) 8220 (2007)
- [S3] J. Budai, M. Bereznai, G. Szakács, E. Szilágyi, Zs. Tóth,
Preparation of hydrogenated amorphous carbon films from polymers by nano- and femtosecond pulsed laser deposition
Applied Surface Science **253** (19) 8235 (2007)
- [S4] J. Budai, Zs. Tóth,
Optical phase diagram of amorphous carbon films determined by spectroscopic ellipsometry
Physica Status Solidi C közlésre elfogadva

További publikációk:

- [S5] T. Csákó, J. Budai, T. Szörényi,
Property improvement of pulsed laser deposited boron carbide films by pulse shortening
Applied Surface Science **252** 4707 (2006)
- [S6] M. Füle, J. Budai, S. Tóth, M. Veres, M. Koós,
Size of spatial confinement at luminescence centers determined from resonant excitation bands of a-C : H photoluminescence
Journal of non-crystalline solids **352** (9-20) 1340 (2006)
- [S7] I. Rajta, Sz. Szilasi, J. Budai, Zs. Tóth, P. Petrik, E. Baradács,
Refractive index depth profile in PMMA due to proton irradiation
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B **260** (1) 400 (2007)
- [S8] B. Farkas, J. Budai, I. Kabalci, P. Heszler, Zs. Geretovszky,
Optical characterization of PLD grown nitrogen-doped TiO₂ thin films

Applied Surface Science közlésre elfogadva

[S9] I. Hanyecz, J. Budai, E. Szilágyi, Zs. Tóth,

Room temperature pulsed laser deposition of Si_xC thin films in different composition

Thin Solid Films közlésre benyújtva

9. Köszönetnyilvánítás

Köszönöm az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék vezetőinek, *dr. Bor Zsoltnak* és *dr. Rácz Bélának*, hogy a kutatásaimhoz szükséges erőforrások, eszközök a tanszéken a rendelkezésemre álltak.

Köszönöm témavezetőmnek *dr. Tóth Zsoltnak*, hogy megismertetett az impulzuslézeres rétegépítéssel, illetve az amorf szénrétegek témakörével. Köszönöm, hogy felhívta figyelmemet az ellipszometriában rejlő lehetőségekre. Köszönöm útmutatását, irányítását, és hogy mindezek mellett mégis szabadságot biztosított munkámhoz.

Köszönöm *dr. Szilágyi Editnek*, hogy megismertetett a Rutherford-visszaszórásos spektrometriával és a rugalmasan meglökött magok detektálásával. Köszönöm értékes tanácsait, a Vele folytatott mérések és megbeszélések során sokat tanultam.

Köszönöm *dr. Hopp Bélának*, hogy rendelkezésemre bocsátotta a vezetése alatt álló laboratórium eszközeit. Köszönöm bátorítását és a kísérleteim elvégzése során nyújtott segítségét.

Köszönöm *dr. Szatmári Sándornak*, hogy lehetővé tette, hogy a vezetése alatt álló laboratóriumban végezzem munkám egy részét.

Köszönöm *dr. Koós Margitnak* és *Dr. Veres Miklósnak* a Raman-spektroszkópiai mérésekben, illetve a spektrumok kiértékelésében nyújtott segítséget. Köszönöm *Tóth Sárának* kutatásaimhoz nyújtott segítségét.

Köszönöm *dr. Juhász Andrásnak*, hogy lehetővé tette a nano-keménységméréseket, *dr. Berkesi Ottónak* az infravörös spektroszkóp használatának lehetőségét.

Köszönöm *dr. Koós Margitnak*, *dr. Füle Miklósnak*, *dr. Veres Miklósnak*, *dr. Hopp Bélának*, *dr. Klebniczki Józsefnek*, *Jegenyész Nikolettának*, *dr. Costas Fotakisnak*, *dr. Thomas Lippertnek* és *Stefan Heulnak*, hogy az 5.5. fejezetben bemutatott eredmények eléréséhez mintákat biztosítottak.

Köszönöm *Szüleimnek*, hogy támogattak, hogy bátorítottak és elviseltek rossz napjaimon, és legfőképp, hogy rengeteg terhet levettek a vállamról. *Páromnak* köszönöm a bátorítást és támogatást, és hogy elfogadta a néha hétvégékbe nyúló munkám.

A dolgozatban bemutatott eredmények elérését az Országos Tudományos Kutatási Alap támogatta (témaszámok: T046394 és TS049872).

10. Irodalomjegyzék

- [1] Furka Árpád, Szerves kémia, Tankönyvkiadó, Budapest (1991)
- [2] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R. **37** 129 (2002)
- [3] Design and Control of Structure of Advanced Carbon Materials for Enhanced Performance, Nato Science Series, szerk.: B. Rand, S. P. Appleyard, M. F. Yardim, Kluwer Academic Publisher, Hollandia (1998)
- [4] W. Saslow, T. K. Bergstresser, M. L. Cohen, Phys. Rev. Let. **16** (9) 354 (1966)
- [5] E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, Inc., Orlando, Florida (1985)
- [6] A. C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B **61** (20) 14095 (2000)
- [7] A. C. Ferrari, A. Libassi, B. K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. M. Brown, S. E. Rodil, B. Kleinsorge, J. Robertson, Phys. Rev. B **62** (16) 11089 (2000)
- [8] X. Shi, D. Flynn, B. K. Tay, S. Prawer, K. W. Nugent, S. R. P. Silva, Y. Lifshitz, W. I. Milne, Philos. Mag. B **76** 351 (1997)
- [9] F. Xiong, Y. Y. Wang, R. P.H. Chang, Phys. Rev. B **48** (11) 8016 (1993)
- [10] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B **72** 085401 (2005)
- [11] J. J. Cuomo, D. L. Pappas, J. Bruley, J. P. Doyle, K. L. Saenger, J. Appl. Phys. **70** (3) 1706 (1991)
- [12] T. Witke, T. Schuelke, J. Berthold, C.F. Meyer, B. Schultrich, Surf. Coat. Techn. **116-119** 609 (1999)
- [13] P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, J. Koskinen, Phys. Rev. B **48** (7) 4777 (1993)
- [14] Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, Phys. Rev. Let. **62** (11) 1290 (1989)
- [15] M. Tabbal, P. Merel, M. Chaker, M. A. El Khakani, E. G. Herbert, B. N. Lucas, M. E. O'Hern, J. Appl. Phys. **85** (7) 3860 (1999)
- [16] A. Kumar, U. Ekanayake, J. S. Kapat, Surf. Coat. Techn. **102** 113 (1998)
- [17] A. H. Jayatissa, F. Sato, N. Saito, Y. Hirano, K. Takizawa, Carbon **38** 1145 (2000)
- [18] D. Bauerle, Laser Processing and Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2000)
- [19] B. Farkas, Zs. Geretovszky, Appl. Surf. Sci. **252** 4728 (2006)
- [20] T. D. Bennett, C. P. Grigoropoulos, D. J. Krajnovich, J. Appl. Phys. **77** (2) 849 (1995)
- [21] B. Hopp, T. Smausz, T. Wittmann, F. Ignác, Appl. Phys. A **71** 315 (2000)
- [22] Zs. Geretovszky, T. Szörényi, Thin Solid Films **453-54** 172 (2004)
- [23] T. Szörényi, Zs. Geretovszky, Thin Solid Films **453-54** 431 (2004)

- [24] A. A. Voevodin, M. S. Donley, Surf. Coat. Technol. **82** 199 (1996)
- [25] S. S. Roy, P. Papakonstantinou, R. McCann, J. McLaughlin, A. Klini, N. Papadogiannis, Appl. Phys. A **79** (4-6) 1009 (2004)
- [26] A. S. Loir, F. Garrelie, C. Donnet, F. Rogemond, J. L. Subtil, B. Forest, M. Belin, P. Laporte, Surf. Coat. Technol. **188-89** 728 (2004)
- [27] F. Qian, V. Craciun, R. K. Singh, S. D. Dutta, P. P. Pronko, J. Appl. Phys. **86** (4) 2281 (1999)
- [28] M. Bonelli, A. C. Ferrari, A. Fioravanti, A. Li Bassi, A. Miotello, P. M. Ossi, Eur. Phys. J. B **25** 269 (2002)
- [29] J. Haverkamp, R. M. Mayo, M. A. Bourham, J. Narayan, C. Jin, G. Duscher, J. Appl. Phys. **93** (6) 3627 (2003)
- [30] A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, G. E. Jellison Jr., M. M. McGibbon, Appl. Surf. Sci. **96-98** 859 (1996)
- [31] M. Bonelli, C. Casiraghi, A. Miotello, P. Mosaner, P. M. Ossib, Surf. Coat. Technol. **151-2** 303 (2002)
- [32] J. C. Orlanges, C. Champeaux, A. Catherinot, Th. Merle, B. Angleraud, Thin Solid Films **453 –454** 285 (2004)
- [33] A.A. Voevodin, S. J. P. Laube, S. D. Walck, J. S. Solomon, M. S. Donley, J. S. Zabinski, J. Appl. Phys. **78** (6) 4123 (1995)
- [34] R. J. Lade, I. W. Morley, P. W. May, K. N. Rosser, M. N. R. Ashfold, Diam. Rel. Mat. **8** 1654 (1999)
- [35] Z. F. Li, Z. Y. Yang, R. F. Xiao, J. Appl. Phys. **80** (9) 5398 (1996)
- [36] S. Nishio, H. Sato, T. Yamabe, Appl. Phys. A **69** 711 (1999)
- [37] W. Inoue, M. Okoshi, N. Inoue, Appl. Phys. A **79** 1457 (2004)
- [38] J. Palau, P. Serra, R. Aguiar, M. C. Polo, J. Cifre, J. Esteve, M. Varela, J. L. Morenza, Diamond Relat. Mat. **4** 337 (1995)
- [39] K. Ebihara, T. Nakamiya, T. Ohshima, T. Ikegami, S. Aoqui, Diam. Rel. Mat. **10** 900 (2001)
- [40] A. H. Jayatissa, F. Sato, N. Saito, H. Ohnishi, K. Takizawa, Y. Nakanishi, T. Yamaguchi, Mat. Sci. Eng. B **55** 143 (1998)
- [41] T. Yoshitake, T. Nishiyama, K. Nagayama, Diam. Rel. Mat. **9** 689 (2000)
- [42] E. B. D. Bourdon, W. W. Duley, A. P. Jones, R. H. Prince, Surf. Coat. Technol. **47** 509 (1991)

- [43] S. Tóth, A. P. Caricato, M. Füle, M. Veres, M. Koós, I. Pócsik, *Diam. Rel. Mat.* **12** 911 (2003)
- [44] R. J. Lade, M. N. R. Ashfold, *Surf. Coat. Technol.* **120-121** 313 (1999)
- [45] F. Claeysens, M. N. R. Ashfold, E. Sofoulakis, C. G. Ristoscu, D. Anglos, C. Fotakis, *J. Appl. Phys.* **91** (9) 6162 (2002)
- [46] D. S. Yao, J. R. Liu, L.G.Wang, C. X. Yu, R. J. Zhan, *Chin. Phys. Lett.* **17** (7) 540 (2000)
- [47] A. P. Malshe, S. M. Kanetkar, S. B. Ogale, S. T. Kshirsagar, *J. Appl. Phys.* **68** (11) 5648 (1990)
- [48] S. G. Hansen, T. E. Robitaille, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1) 81 (1988)
- [49] E. Súske, T. Scharf, H. U. Krebs, T. Junkers, M. Buback, *J Appl. Phys.* **100** 014906 (2006)
- [50] E. Súske, T.Scharf, H. U. Krebs, E. Panchenko, T. Junkers, M. Egorov, M. Buback, H. Kijewski, *J Appl. Phys.* **97** 063501 (2005)
- [51] N. Jegenyés, Zs. Tóth, B. Hopp, J. Klebniczki, Zs. Bor, C. Fotakis, *Appl. Surf. Sci.* **252** 4667 (2006)
- [52] H. Liu, D. S. Dandy, *Diamond Chemical Vapour Deposition*, Noyes Publications (1995)
- [53] A. Stavrides J. Ren, M. Ho, J. Cheon, J. Zink, H. P. Gillis, R. S. Williams, *Thin Solid Films* **335** 27 (1998)
- [54] *Optical Properties of Solids*, szerk.: F. Abeles, North-Holland, Amsterdam, (1972)
- [55] S. Adachi, H. Mori, S. Ozaki, *Phys Rev B* **66** 153201 (2002)
- [56] Sólyom Jenő, *A modern szilárdtestfizika alapjai II.*, Elektronok a szilárdtestekben, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest (2003)
- [57] G. Fanchini, A. Tagliaferro, *Diam. Rel. Mat.* **13** 1402 (2004)
- [58] D. E. Sweenor, S. K. O’Leary, B. E. Foutz, *Solid State Com.* **110** 281 (1999)
- [59] J. Robertson, *Diam. Rel. Mat.* **4** 297 (1995)
- [60] J. Robertson, *Journal of Non-Crystalline Solids* 198 -200 615 (1996)
- [61] Th. Frauenheim, G. Junnickel, U. Stephan, P. Blaudeck, S. Deutschman, M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Erhardt, *Phys. Rev. B* **50** (11) 7940 (1994)
- [62] S. Waidman, M.Knupfer, J.Fink, B.Kleinsorge, J.Robertson, *J. Appl. Phys.* **89** (7) 3783 (2001)
- [63] F. Demichelis, C. F. Pirri, A. Tagliaferro, *Phys. Rev. B* **45** (24) 14364 (1992)
- [64] M. Gioti, S. Logothetidis, *Diam. Rel. Mat.* **12** 957 (2003)

- [65] J. Fink, Th. Müller-Heinzerlinger, J. Pflüger, B. Scheerer, B. Dischler, P. Koidl, A. Bubenzer, R. E. Sah, Phys. Rev. B **30** (8) 4713 (1984)
- [66] N. Savvides, J. Appl. Phys. **59** (12) 4133 (1986)
- [67] K. Vedam, Thin Solid Films **313-314** 1 (1998)
- [68] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, Ellipsometry and polarized light, North-Holland Physics Publishing, (1987)
- [69] P. Petrik, PhD dissertation, BME MTA MFA (1999)
- [70] P. S. Hauge, F. H. Dill, Optics Communications, **14** (4) 431 (1975)
- [71] Guide to Using WVASE32, Felhasználói kézikönyv, Woollaam Co., Inc,
- [72] M. Gioti, D. Papadimitriou, S. Logothetidis, Diam. Rel. Mat. **9** 741 (2000)
- [73] G. E. Jellison, Jr., F. A. Modine, Appl. Phys. Lett. **69** (3) 371 (1996)
- [74] G. E. Jellison, Jr., F. A. Modine, Appl. Phys. Lett. **69** (14) 2137 (1996)
- [75] G.E. Jellison Jr., V.I. Merkulova, A.A. Puretzky, D.B. Geohegana, G. Eres, D. H. Lowndes, J. B. Caughman, Thin Solid Films **377-378** 68 (2000)
- [76] A. R. Forouhi, I. Bloomer, Phys. Rev. B **34** (10) 7018 (1986)
- [77] M. Füle, PhD értekezés, SZTE (2006)
- [78] J. C. Lee, R. W. Collins, V. S. Veerasamy, J. Robertson, Diam. Rel. Mat. **7** 999 (1998)
- [79] W. S. Guo, S. P. Wong, Y. H. Yu, Nucl. Instr. Methods B **169** 54 (2000)
- [80] H. G. Tompkins, E. A. Irene, Handbook of Ellipsometry, William Andrew publishing, Springer (2005)
- [81] Kamarás Katalin, Spektroszkópia és anyagszerkezet, egyetemi jegyzet, BME (2000)
- [82] M. Koós, M. Veres, S. Tóth, M. Füle, Carbon, The Future Material for Advanced Technology Applications, Top. Appl. Phys. **100** 447 Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (2006)
- [83] M. Veres, M. Füle, S. Tóth, I. Pócsik, M. Koós, A. Tóth, M. Mohai, I. Bertóti, Thin Solid Films **482** 211 (2005)
- [84] G. M. Pharr, Mat. Sci. Eng. A **253** 151 (1998)
- [85] A. C. Fischer-Cripps, Nanoindentation, Springer Verlag (2002)
- [86] W. C. Oliver, G. M. Pharr, MRS Bull. **17** 1564 (1992)
- [87] F. Pászti, A. Manuaba, C. Hajdu, A. A. Melo, M. F. da Silva, Nucl. Instr. Meth. B **47** 187 (1990)
- [88] E. Kótai, Nucl. Instr. Meth. B **85** 588 (1994)
- [89] V. Quillet, Nucl. Instr. Meth. B **83** 47 (1993)
- [90] E. Szilágyi, F. Pászti, V. Quillet, F. Abel, Nucl. Instr. Meth. B **85** 63 (1994)

- [91] Á. Mechler, P. Heszler, Zs. Márton, M. Kovács, T. Szörényi, Zs. Bor, Appl. Surf. Sci. **154** 22 (2000)
- [92] F. Atchison, T. Bryś, M. Daum, P. Fierlinger, A. Foelske, M. Gupta, R. Henneck, S. Heule, M. Kasprzak, K. Kirch, R. Kötz, M. Kuźniak, T. Lippert, C.-F. Meyer, F. Nolting, A. Pichlmaier, D. Schneider, B. Schultrich, P. Siemroth, U. Straumann, Diamond and Related Materials **16** 334 (2007)
- [93] M. Füle, S. Tóth, M. Veres, I. Pócsik és M. Koós, Diamond and Related Material **14** 1041 (2005)